



Dipòsit i caracterització de capes primes
orgàniques de P3HT:PCBM per a aplicacions
fotovoltaïques

Abel Roigé Godia

Memòria del Projecte Final de Carrera
Enginyeria de Materials
sota la direcció del Dr. Oriol Ossó Torné
la tutela del Dr. Javier Rodríguez-Viejo
i la col·laboració de MATGAS 2000 AIE

Bellaterra, 9 de febrer de 2010

La present memòria ha estat realitzada sota la direcció de:

Signat: Dr. Josep Oriol Ossó Torné

Agraïments

En primer lloc voldria agrair a MATGAS 2000 AIE i a la seva directaora, la Dra. Lurdes Vega, per donar-me la oportunitat de desenvolupar el present projecte entre tots l'equip de treball, i per totes les facilitats i comoditats mostrades durant tot aquest temps.

En especial voldria agrair al Dr. Oriol Ossó per la seva tasca com a director i primer supervisor del projecte. No només per els molts coneixements i temps compartit amb mi, sinó també per el seu tracte proper i constant. Sense la seva intervenció i consells, el resultat no hagués estat el que és.

També voldria agrair la tasca desenvolupada per altres persones que han col·laborat en la realització d'aquest treball. Especialment al Dr. Mariano Campoy Quiles per compartir amb nosaltres tantes mostres, contactes, xerrades i reunions, i sobretot, per tots els seus precisos consells i la seva fantàstica forma d'explicar els conceptes i transmetre els seus coneixements. També al Dr. Joaquim Puigdollers per oferir-nos i compartir amb nosaltres tot el que hem necessitat i per el seu tracte pròxim i natural.

A tots els meus companys de despatx, per tota la seva ajuda diària i desinteressada, i per la seva bondat i transparència que han fet d'aquesta etapa una experiència plena, didàctica i amb empremta.

Als meus amics, aquells que em recolzen i que realment saben que aquest reconeixement és per a ells.

I per acabar, als meus pares, al meu germà i a la meva germana. Tots ells, des de ja fa molt temps, porten sent els responsables de la forma, intenció i caràcter del resultat obtingut en aquest treball.

Continguts

1	Introducció	1
2	Semiconductors orgànics	5
2.1	Propietats semiconductoras	6
2.2	Combinat polimèric P3HT:PCBM	7
2.3	Cel·les solars orgàniques	9
3	Tècniques experimentals	15
3.1	Recobrint per rotació	16
3.2	Microscòpia de forces atòmiques	17
3.2.1	Modes d'operació	19
3.2.2	AFM a alta temperatura	21
3.2.3	Conductometria amb AFM	21
3.3	Espectroscòpia Raman	23
4	Estudi de la morfologia	27
4.1	Preparació dels substrats	28
4.2	Proporció de P3HT i de PCBM	32
4.3	Efecte del solvent en la rugositat	38
4.4	Evolució microestructural amb l'escalfament	43
4.4.1	AFM a alta temperatura	43
4.4.2	Espectroscòpia Raman	48
5	Conductivitat en sistemes P3HT:HDPE	57
5.1	Conductimetria amb AFM	58
5.2	Corbes $I - V$	64

6	Avaluació ambiental i econòmica	69
6.1	Impacte ambiental	69
6.2	Estimació de costos	76
7	Conclusions	79
	Bibliografia	81

Capítol 1

Introducció

Els materials semiconductors orgànics han estat molt estudiats en els darrers anys i se'ls hi atorga una enorme projecció de futur en el camp dels materials per a aplicacions fotovoltaïques. Fins l'actualitat els materials inorgànics (bàsicament el silici) han ocupat gairebé la totalitat del mercat dels materials semiconductors. No obstant, algunes característiques com la facilitat de fabricació i el seu baix cost, fan que els materials semiconductors orgànics hagin despertat un gran interès entre els científics com a possible futura alternativa dels semiconductors inorgànics. Dins del camp dels materials orgànics amb propietats semiconductoras podem diferenciar dos grans grups. Un és el grup dels polímers o macromolècules, que presenten facilitat de processament, elevada lleugeresa i la atractiva característica de poder produir dispositius flexibles. No obstant, les seves eficiències energètiques encara estan lluny d'arribar a les dels seus equivalents inorgànics. El segon grup són les anomenades molècules lleugeres o oligòmers, que encara que presenten característiques morfològiques i estructurals molt interessants, com poden ser un elevat nivell d'empaquetament o una elevada cristal·linitat, solament són una alternativa de futur, ja que encara es coneixen amb poc detall els seus processos interns i les característiques del seu comportament semiconductor i presenten el gran inconvenient econòmic d'haver de ser evaporats per al seu processament.

Actualment podem trobar ja en el mercat diversos dispositius basats en capes primes de materials semiconductors orgànics. L'aplicació més habitual és en dispositius emissors de llum, sent força freqüent trobar exemples de díodes orgànics emissors de llum o *Organic Light Emitting Diodes* (OLEDs) en panta-

lles de telèfons mòbils o en pantalles de televisors. A més, altres aplicacions diverses estan en fase experimental i molt probablement sortiran a la llum en els propers anys. Precisament una de les aplicacions amb més perspectiva de futur es troba en el camp de les cel·les solars orgàniques. L'enorme necessitat de la societat actual d'apostar per energies netes i poder substituir els combustibles fòssils com a principal font d'energia, fan que cada cop es destini més esforç a aconseguir materials que permetin fabricar dispositius fotònics amb rendiments més elevats. En aquest sentit, determinats materials orgànics són cada cop més estudiats, i sistemes semiconductors donador/acceptor del tipus polímer/polímer o polímer/molècula lleugera són els més prometedors fins a data d'avui.

S'ha demostrat que la eficiència energètica mostrada per cel·les solars fabricades amb aquest tipus de materials depèn de forma crítica de la morfologia de les capes a escala nanomètrica. Paràmetres com la proporció relativa entre components, el tipus de dissolvent utilitzat en la dissolució, així com l'aplicació d'alguns tractaments tèrmics, poden tenir un efecte rellevant en la morfologia de les capes. L'objectiu d'aquest treball serà precisament determinar de quina forma aquests paràmetres poden afectar a la microestructura dels materials, i per tant, a les seves propietats i resposta final. Per tal de caracteritzar la microestructura i poder determinar aquests canvis, el microscopi de forces atòmiques o *Atomic Force Microscope* (AFM) ens serà la tècnica experimental idònia. Així, mentre l'AFM ens permetrà analitzar la morfologia i estructura superficial d'aquests materials, altres tècniques com l'espectroscòpia Raman ens permetrà determinar característiques moleculars dels mateixos. La present memòria està estructurada de la següent forma. En el capítol 2 s'anomenaran les característiques principals dels materials semiconductors orgànics, i particularment les propietats més rellevants del combinat polimèric estudiat. També s'explicaran les propietats i característiques fonamentals d'una cel·la solar típica i els processos que tenen lloc en la transformació de la radiació solar en corrent elèctric. En el capítol 3 s'introduiran els principis conceptuals de les tècniques experimentals utilitzades, tant per a la fabricació de les capes primes com per a la seva caracterització. Seguidament en el capítol 4 i 5 es presentaran i estudiaran tots els resultats experimentals obtinguts. Ja en la part final, a mode d'analitzar la viabilitat dels materials semiconductors orgànics en el camp de la captura solar, el capítol 6 presenta una avaluació ambiental i econòmica d'aquest materials en front als materials semi-

conductors inorgànics. Per acabar, en el darrer capítol del treball, s'exposaran els trets més rellevants de l'anàlisi dels resultats i es presentaran les conclusions més importants.

Capítol 2

Semiconductors orgànics

Ja des dels anys 70 les propietats semiconductoras de materials orgànics han despertat molt interès. No obstant, ha estat en els darrers anys quan s'ha incrementat la investigació en aquest camp. Determinades característiques, com el baix cost de fabricació, la facilitat de processament o la possibilitat d'integrar aquests materials en dispositius flexibles, han obert el camí dels materials semiconductors orgànics en front als seus homòlegs inorgànics. A més, altres característiques com el fet de poder canviar la composició dels compostos a mida, fan que el potencial tecnològic d'aquests materials s'incrementi notablement de cara al futur. Es tracta de molècules amb nombres molt elevats d'àtoms (a part del carboni), on les possibilitats de modificació són enormes, i per tant també, la possibilitat de tenir o poder definir les propietats físiques que presenten.

Actualment, ja es poden trobar en el mercat diversos dispositius fotònics basats en capes primes de materials orgànics. Un primer exemple són els díodes orgànics emissors de llum o *Organic Light Emitting Diodes* (OLEDs), que es poden trobar ja en algunes pantalles de televisor o de telèfons mòbils. Altres exemples poden ser els transistors orgànics d'efecte camp o *Organic Field Effect Transistor* (OFETs), així com les pantalles basades en transistors de pel·lícula fina o *Thin Film Transistors* (TFTs). El lloc que aquests exemples s'han obert en el mercat demostren el veritable interès que han despertat els materials semiconductors orgànics, augmentant cada cop més l'esforç en la recerca d'aquests materials i apropant-los a altres importants aplicacions com és el camp de la captura solar.

2.1 Propietats semiconductoras

Les propietats semiconductoras dels materials orgànics es deuen fonamentalment a la disposició dels enllaços entre els àtoms de carboni de les seves molècules. Les interaccions entre enllaços dobles (o triples) desdoblen els nivells energètics 2p en els anomenats orbitals π (enllaçants) i π^* (antienllaçants) i els 2 electrons pertanyents al nivell energètic 2p ocuparan el nivell HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), mentre que el nivell LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) quedarà sense ocupació electrònica. D'aquesta manera, tal com es mostra en la figura 2.1 quan s'enllacen varis àtoms de carboni, apareixen els esmentats orbitals π , donant lloc a electrons deslocalitzats, els quals es distribueixen per sobre i per sota del pla d'enllaçament σ . Quan tenim un polímer en aquestes condicions es forma un sistema π , i es diu que el polímer està en estat conjugat. El nivell HOMO és per als semiconductors orgànics el que la banda de valència és per als semiconductors inorgànics. La mateixa analogia existeix entre el nivell LUMO i la banda de conducció. La diferència d'energia entre els nivells HOMO i LUMO es coneix amb el nom de banda prohibida o *bandgap*, i és una mesura de l'excitabilitat d'una molècula. Sistemes amb menor *bandgap*, necessitaran menys energia per excitar les molècules. L'aparició d'electrons deslocalitzats no és suficient per a que aquests materials orgànics presentin propietats semiconductoras, és necessari també que existeixi un mecanisme de transport de càrregues entre molècules. Per aquest motiu és molt important disposar d'una ordenació molecular que permeti

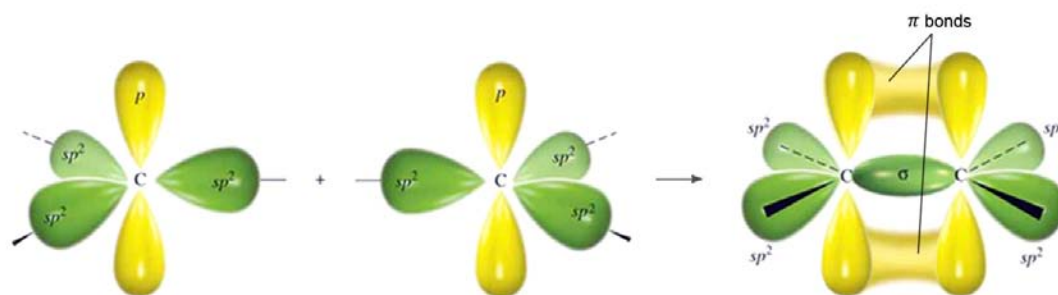


Figura 2.1: Figura representativa de la formació dels orbitals π en un sistema sp^2 [1].

el solapament d'orbitals facilitant així el transport de portadors de càrrega entre les diferents molècules. Paradoxalment, aquests materials disposen d'una baixa simetria molecular que produeix elevats paràmetres anisotròpics de conducció. Alguns estudis al respecte [2] mostren que aquest tipus de materials presenten camins o vies de conducció ben determinats a escala nanomètrica, a través dels quals es produeix la major part de la capacitat de transport.

Dins del nombrós grup de materials que engloben els materials semiconductors orgànics es poden diferenciar dos grans grups: els polímers i les molècules lleugeres. Les diferències principals són que els polímers presenten una estructura altament desordenada i una asimetria destacable, factors que fan que presentin una elevada flexibilitat. No obstant, les molècules lleugeres tendeixen a formar cristalls més ordenats i estructures cristal·linies complexes però amb un grau d'ordre molt més elevat. Tot i que característiques com el bon empaquetament, la elevada cristal·linitat i el bon ordenament molecular [3] són característiques molt interessants per a poder aconseguir una bona resposta semiconductora, els processos interns a través dels quals les molècules lleugeres donen una resposta semiconductora són encara una mica incerts.

Per a portar a terme l'estudi que es s'ha desenvolupat en el present treball s'han utilitzat fonamentalment barreges de materials orgànics del tipus polímer/molècula lleugera, on la molècula lleugera actuarà com a material dopant del sistema semiconductor. Tot i la utilització d'una molècula lleugera com a component del sistema, l'estructura molecular i el grau d'ordre del material estarà regnat per el polímer, i per tant el combinat orgànic en el que es focalitza aquest treball és considerarà un polímer en la subdivisió 'polímer-molècula lleugera', com a tipus principals de semiconductors orgànics.

2.2 Combinat polimèric P3HT:PCBM

Els dispositius fotovoltaics orgànics més prometedors i que han despertat més interès de recerca fins a data d'avui són els dispositius basats en les anomenades estructures *bulk heterojunction* (BHJ) [4, 5]. Es tracta d'estructures basades

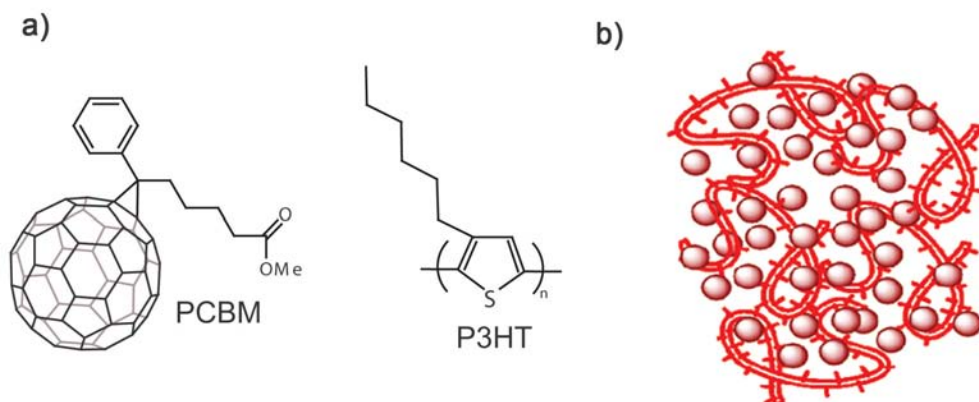


Figura 2.2: En a) observem les estructures químiques del P3HT i del PCBM. En b) es mostra la microestructura típica d'un combinat P3HT:PCBM. Es tracta d'una matriu polimèrica formada per llargues molècules de P3HT amb cristalls primaris PCBM crescuts en localitzacions concretes dins la mateixa matriu.

en un combinat binari format per un donador d'electrons tal com el *poly(3-hexylthiophene)* (P3HT) i un acceptor d'electrons tal com el *[6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester* (PCBM). El P3HT és un polímer en estat conjugat i actua en el sistema com a semiconductor tipus *p*, mentre que el PCBM és un compost derivat del ful·lerè¹ i actua com a semiconductor tipus *n*. Les estructures químiques d'ambdós components es poden observar en la figura 2.2. Aquest tipus de sistema és fins a data d'avui el més emprat i estudiat en el camp dels dispositius orgànics per a aplicacions fotovoltaïques i és el que fins ara ha donat més bons resultats. L'elecció del P3HT com a component tipus *p* en aquests tipus de combinats polimèrics, es justifica per la bona superposició del seu espectre d'absorció respecte al d'emissió solar, així com per la seva elevada tendència a la auto-organització [6, 7] que ens permetrà obtenir estructures més ordenades i regulars. Per altra banda, l'elecció del PCBM es deu a la seva bona capacitat de difusió, i la seva bona mobilitat electrònica. A diferència dels dispositius

¹És la tercera forma més estable del carboni. Es tracta d'una molècula en forma esfèrica, característica que li atorga una gran versatilitat per a formar compostos. L'estructura més coneguda és la del ful·lerè C₆₀, que consisteix en 20 hexàgons i 12 pentàgons amb un àtom de carboni en cada vèrtex i amb un enllaç en cada aresta.

formats per semiconductors inorgànics, on normalment disposem d'unions pn formades per una capa de material p i una capa de material n , en un combinat P3HT:PCBM disposem d'unions pn a nivell microestructural formades per la unió de regions o dominis més o menys regulars on predominen un dels dos elements. Tal i com podem observar en la figura 2.2, l'estructura habitual dels combinats P3HT:PCBM consta d'una fase matriu polimèrica clarament separada, la qual rodeja als cristalls primaris de molècula lleugera [8, 9]. El resultat serà una elevada àrea d'interfase i una bona connexió entre els components que ens permetrà disposar d'una gran i interessant superfície pn en contacte que afavorirà la generació de càrregues.

2.3 Cel·les solars orgàniques

Per a la fabricació de dispositius electrònics com OLEDs, OFETs o cel·les solars, es necessiten dipositar els materials orgànics en forma de capa prima. Com ja s'ha explicat en la secció 2.1, i en contrast amb el creixement de capes de materials semiconductors inorgànics convencionals on els àtoms es disposen de forma molt ordenada i simètrica, les capes orgàniques amb molècules que poden superar fàcilment desenes d'àtoms, formen estructures basades en cadenes moleculars poc ordenades entre elles. La dificultat del transport de càrregues entre les diferents cadenes polimèriques és un dels principals motius de les baixes capacitats de transport que presenten aquests materials. Per a dispositius fotovoltaics formats per el combinat polimèric P3HT:PCBM, els valors aconseguits per a la eficiència de conversió energètica o *Power Conversion Efficiency*² (PCE) es situen entre el 5% [10] i 7%, posicionant-los clarament per sota als valors obtinguts per a dispositius inorgànics (20%). Els processos que tenen lloc en una cel·la solar per transformar l'energia solar en energia elèctrica es poden observar en la figura 2.3 i són els següents [5]. En primer lloc, els fotons són absorbits per la capa activa i exciten el material donador creant excitons 1) en el polímer conjugat. Es tracta de parells electró-forat que estan enllaçats per forces de Coulomb. Els excitons creats

²Paràmetre definit per a dispositius fotoelectrònics que ens defineix la capacitat d'un material per transformar en corrent els fotons que arriben a la seva superfície. Aquest valor ens dona informació sobre la corrent que una cel·la solar pot produir quan s'il·lumina amb una determinada longitud d'ona, per exemple la del espectre solar.

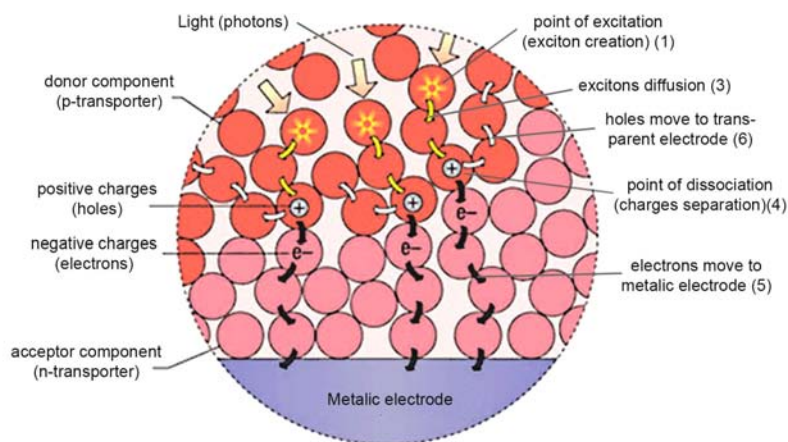


Figura 2.3: Etapes fonamentals del procés de conversió ftons-portadors de càrrega en un dispositiu basat en una capa de P3HT:PCBM.

difonen a través de la fase donadora 3) fins a trobar l'interfase amb el component acceptor. És justament aquí on té lloc la dissociació dels excitons 4) donant lloc a la separació de càrregues. En aquest moment el camp elèctric intern generat per les diferents funcions de treball dels elèctrodes és l'encarregat de transportar

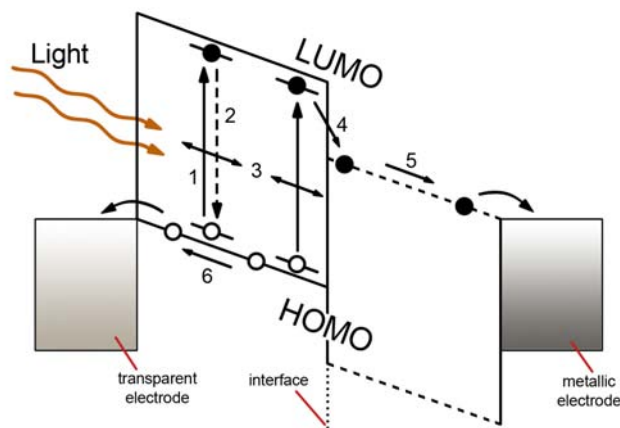


Figura 2.4: La imatge ens mostra, des del punt de vista dels nivells energètics, les diferents etapes de la conversió ftons-corrent elèctric. El numerament dels passos corresponent a les etapes comentades en el text.

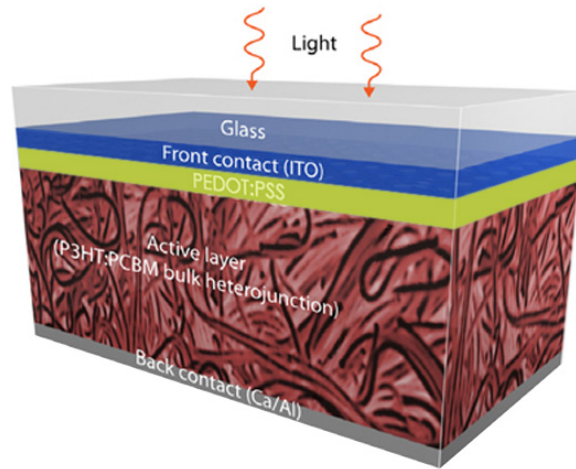


Figura 2.5: Cel·la solar que utilitza el combinat polimèric P3HT:PCBM com a capa activa del dispositiu. Es pot observar la distribució característica de les capes que conformen el dispositiu fotovoltaic.

electrons i forats. Els electrons es mouran a través de la fase acceptora 5) cap a l'elèctrode metàl·lic, mentre que els forats ho faran a través de la fase donadora cap a l'elèctrode transparent 6). Així, les càrregues generades es capten en els elèctrodes i posteriorment conduïdes a un circuit extern. No obstant, cal comentar l'existència d'un últim procés. En ocasions, sobretot si els excitons (o parells electró-forat) són generats lluny de la interfase donador-acceptor, poden tornar a l'estat relaxat emetent novament radiació electromagnètica 2). És el que es coneix com a efecte de luminescència i és un tipus de pèrdua que presenta el material. Serà important doncs, obtenir estructures amb elevades zones d'interfase però que aquestes estiguin separades una distància que es trobi dins del rang de difusió dels excitons. Així aconseguirem minimitzar l'efecte luminescent augmentant al mateix temps l'eficiència de conversió excitons-electrons(forats). Els mateixos processos es poden explicar també des de el punt de vista dels nivells energètics, tal i com observem en la imatge 2.4. La creació dels excitons té lloc des de el nivell HOMO fins al nivell LUMO de la fase donadora. Un cop separats els excitons en l'interfase, els electrons es desplaçaran a través del nivell LUMO de la fase acceptora i els forats ho faran a través del nivell HOMO de la fase donadora [5].

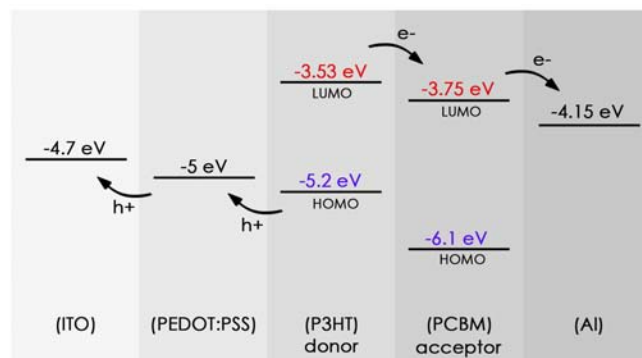


Figura 2.6: Esquema que ens mostra els nivells HOMO i LUMO del P3HT i del PCBM en comparació amb les funcions de treball del ITO, PEDOT:PSS i Al, aquest últim com a exemple d'elèctrode metàl·lic.

L'arquitectura bàsica d'una cel·la solar orgànica basada en el combinat polimèric P3HT:PCBM com a capa activa del dispositiu [11], consta de diferents capes o elements, un exemple dels quals es mostra en la figura 2.5. Partint d'un substrat exterior de vidre que funcionarà com a suport transparent del dispositiu, trobem primer una capa d'òxid indi estany o *Indium Tin Oxide*³ (ITO) que actuarà com un dels elèctrodes. Aquest elèctrode exterior és necessari que sigui transparent per a que la llum pugui passar a través i així pugui arribar a la capa activa combinada. A continuació del primer elèctrode disposem d'una capa de PEDOT:PSS, també transparent, que homogeneïtzarà les irregularitats superficials que acostuma a tenir la capa de ITO, millorant les condicions del posterior dipòsit de la capa orgànica. Al mateix temps, degut al valor de la funció de treball del PEDOT:PSS (figura 2.6), la presència d'aquesta capa ajudarà al transport de forats cap a l'elèctrode transparent. Seguidament ens trobem amb la capa combinada polimèrica P3HT:PCBM, que actua com a capa activa del sistema, permetent l'absorció de fotons i la posterior creació de portadors de càrrega. Finalment tenim l'elèctrode metàl·lic, que actuarà com a segon elèctrode del dispositiu.

³ $In_2O_3SnO_2$. Es tracta del material més comunament utilitzat com a elèctrode transparent de dispositius fotònics. La seva característica principal és que combina una molt bona conductivitat elèctrica i una bona transparència.

Estudis recents [12, 10, 13] mostren que el funcionament de dispositius formats per aquest combinat està fortament relacionat amb la microestructura i morfologia de la capa polimèrica combinada, és a dir, del empaquetament de les molècules i de la formació de dominis dels diferents components. Conseqüentment, les propietats òptiques i electròniques del material estaran afectades per diversos paràmetres que poden afectar a la microestructura del material, com poden ser la composició relativa dels components, el tipus de solvent utilitzat, les condicions de processament i/o l'aplicació de possibles tractaments tèrmics. El present treball pretén profunditzar en aquests aspectes i estudiar de quina forma aquests paràmetres poden afectar a la morfologia final de les capes, i per tant, a les seves propietats optoelectròniques i eficiència final.

Capítol 3

Tècniques experimentals

En el present capítol s'introdueixen les diferents tècniques experimentals utilitzades tant per a la preparació de les mostres, com per a la seva posterior caracterització. En la primera secció s'expliquen breument els principis teòrics de la tècnica utilitzada per a portar a terme el dipòsit de les capes primes, al mateix temps que s'introdueixen també les principals variables que s'han de controlar per a obtenir unes bones propietats de la capa resultant. Seguidament, en les seccions dos i tres es presenten les dos tècniques de caracterització principals que s'han utilitzat en el present treball. Per una banda, s'expliquen les bases i fonaments teòrics de la microscòpia de forces atòmiques o *Atomic Force Microscopy* (AFM) que ens permet fer estudis topogràfics i de rugositat superficial a escala nanomètrica. També, en la mateixa segona secció, es comenten les modificacions que cal introduir al mateix equip AFM per a poder fer mesures en temps real a alta temperatura, així com per a poder fer mesures de conductivitat a través de la capa prima mitjançant CS-AFM. Aquest últim mode de mesura ens permet fer estudis de capacitat de transport simultàniament a l'obtenció de mapes topogràfics de les superfícies. Finalment, en la tercera secció del capítol s'introdueixen els fonaments teòrics de l'altra tècnica de caracterització utilitzada en aquest treball, l'espectroscòpia Raman. Aquesta tècnica ens permet determinar canvis en les característiques moleculars del material, es a dir, canvis en la forma i distribució de les cadenes polimèriques. Mentre la utilització de l'AFM en temps real a alta temperatura ens permet estudiar l'evolució topogràfica de les capes durant l'aplicació de determinats tractaments tèrmics, l'espectroscòpia Raman en temps real ens permet analitzar el procés de canvi de les cadenes moleculars

del material, complementant així els resultats obtinguts amb l'AFM.

3.1 Recobrint per rotació

Les capes actives de dispositius electrònics i fotovoltaics es presenten en forma de capa prima (veure secció 2.3). Conseqüentment i per tal d'aproximar-nos a les condicions habituals d'operació, el procés de preparació del material en les mostres es farà per dipòsit de capa prima mitjançant la tècnica anomenada recobrint per rotació o *Spin-Coating*. Aquesta tècnica pertany a la família de processos anomenats *coating and printing techniques* i és una de les tècniques més conegudes i àmpliament utilitzades per al dipòsit de capes primes sobre substrats plans. El procés, tal com es mostra en la figura 3.1, es basa fonamentalment en col·locar en excés una solució sobre la mostra i mitjançant l'aplicació d'una rotació a alta velocitat s'aconsegueix que la solució es distribueixi per tota la superfície del

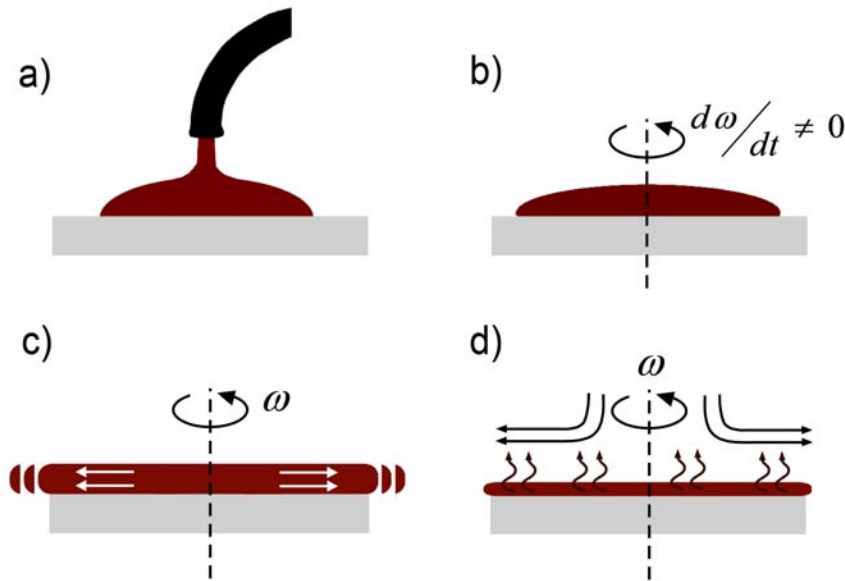


Figura 3.1: Diagrama que mostra esquemàticament les etapes bàsiques de la tècnica: a) dipòsit del solvent, b) rotació inicial per una primera distribució del solvent sobre el substrat, c) segona etapa de rotació per uniformitzar la capa prima i d) tercera etapa de rotació per l'assoliment del gruix desitjat mitjançant la evaporació del dissolvent.

substrat degut a l'acció de la força centrífuga. Un cop distribuïda completament la solució i formada la capa, l'equip instrumental continua la rotació fins que la capa assoleix el gruix desitjat. En aquest sentit, el gruix final de la capa dependrà tant del nivell i temps d'aplicació de la rotació, com de la concentració dels components en la dissolució, és a dir, de la seva viscositat. L'instrument utilitzat per a la tècnica de *spin-coating* s'anomena *spin-coater*, i l'equip utilitzat per a la fabricació de les mostres d'aquest treball és el model 'WS400B-6NPP-Lite' del fabricant 'Laurell Technologies Corporation'. La velocitat màxima del dispositiu és de 8000 rpm i el diàmetre de la cambra és de 22 cm.

Fonamentalment, les capes dipositades a MATGAS, han estat barreges de P3HT:PCBM i capes PEDOT:PSS. Segons tot l'exposat en capítols anteriors referent als paràmetres que poden afectar a les característiques morfològiques i estructurals del material, els dipòsits de les diferents capes s'han efectuat bàsicament en funció de la composició relativa dels components (P3HT i PCBM), el tipus de solvent utilitzat i la concentració de la solució. La velocitat de rotació utilitzada ha estat del ordre de 2000–3000 rpm i el temps 60 s aproximadament. Les capes de PEDOT:PSS s'han escalfat durant 30 segons a 120 °C després del seu dipòsit.

3.2 Microscòpia de forces atòmiques

El microscopi de forces atòmiques o AFM és una tècnica experimental que ens permet estudiar la morfologia de les superfícies. Pertany a la família de microscòpies SPM (*Scanning Probe Microscopy*) en la que el primer microscopi desenvolupat va ser el STM (*Scanning Tunneling Microscope*) sobre l'any 1986. El funcionament d'aquesta família de tècniques es basa en l'existència d'una sonda molt afilada que escaneja la superfície de la mostra a la vegada que un sistema informàtic s'encarrega d'enregistrar i monitoritzar les interaccions que tenen lloc entre punta i mostra.

Més concretament, l'AFM disposa d'una sonda o *cantilever* governada per un piezoelèctric que controlarà el seu posicionament en les tres direccions espaials (x,y,z). El mateix *cantilever* disposa al seu extrem d'una petita punta que serà la part responsable de captar les forces d'interacció entre punta i mostra (taula 3.1). Aquestes forces són fonamentalment de tipus *van der Waals* i provocaran que la punta o *cantilever* pateixi una flexió o deflexió depenent si les forces són d'atracció o repulsió (figura 3.2). Paral·lelament, tal i com es mostra en la figura

Tipus de força	Abast	Forma
interacció electrònica punta-mostra	$1 - 3 \text{ \AA}$	repulsives
<i>van der Waals</i>	$\sim 10 \text{ \AA}$	atractives
electrostàtiques i magnètiques	$\sim 10 \text{ \AA}$	atractives i repulsives

Taula 3.1: La taula ens descriu la forma i l'abast dels diferents tipus de forces que poden operar en un AFM. En funció del tipus de mesura que es realitzi i de la distància punta-mostra que predomini, apareixeran un tipus de forces o altres.

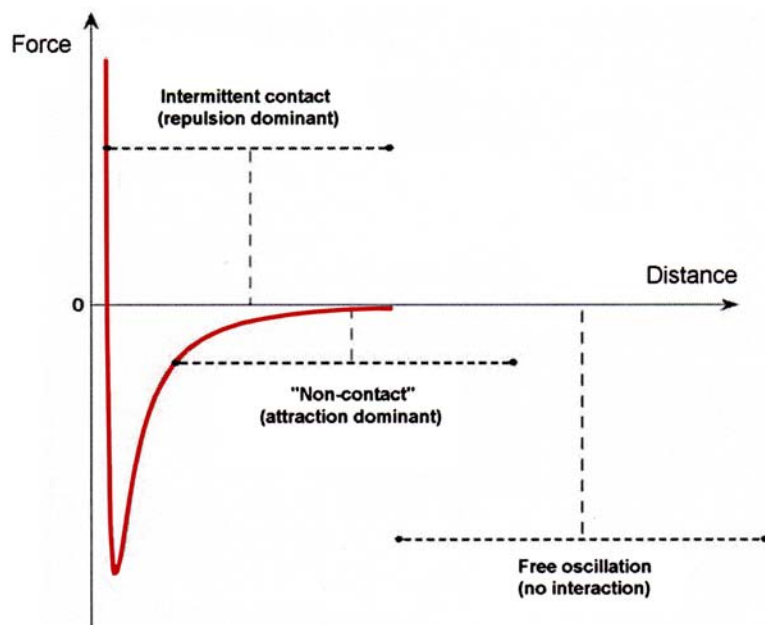


Figura 3.2: Diagrama de forces atractives i repulsives com a conseqüència de la interacció entre punta i mostra. Les forces es representen en funció de la distància d'aproximació a la superfície

3.3, mentre la punta escaneja la superfície, un feix de llum d'una font làser serà enviat a la part superior de la sonda i la seva reflexió serà captada per un fotodíode que s'encarregarà d'enregistrar els moviments que pateix el *cantilever*, és a dir, els desplaçaments en l'eix Z que presenta la superfície. El mateix senyal enregistat pel fotodíode serà tractat per un equip electrònic de retroalimentació

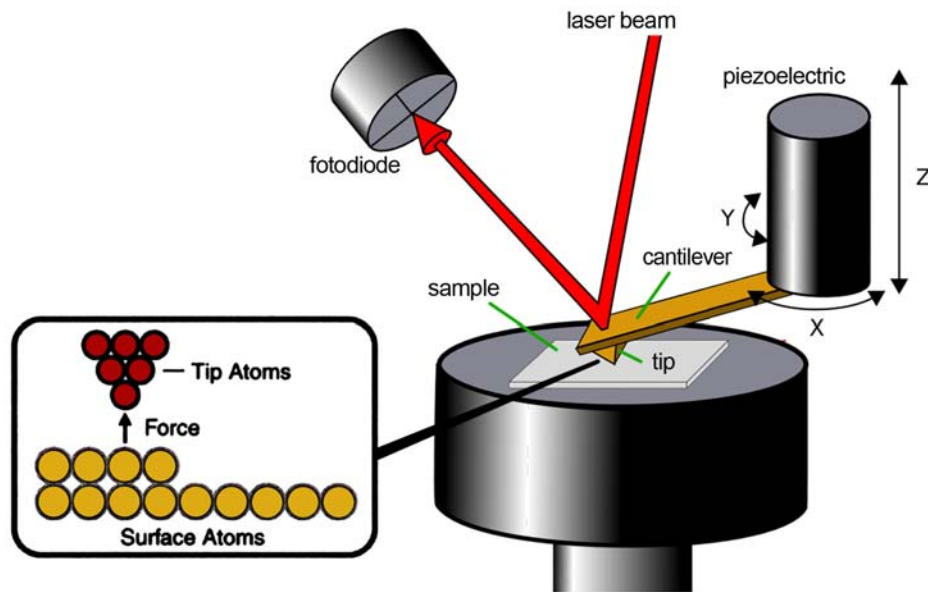


Figura 3.3: Diagrama representatiu dels principis de funcionament i de les parts fonamentals que formen el microscopi de forces atòmiques.

que s'encarregarà de governar el piezoelèctric i així mantenir la punta en amplitud constant o en deflexió constant. D'aquesta manera s'aconsegueix enregistrar els canvis en la superfície a mesura que la punta recorre la mostra, obtenint una imatge topogràfica a resolució nanomètrica.

3.2.1 Modes d'operació

L'AFM presenta fonamentalment dos modes d'operació [14]: el mode en contacte o *contact operation mode* i el mode dinàmic o *dynamic operation mode*.

Mode d'operació en contacte

En aquest mode d'operació la punta entra en contacte suau amb la superfície i això provoca que les forces repulsives de curt abast interactuïn amb la punta provocant la deflexió de la sonda. Per a l'operació d'aquest mode de mesura es fixa un valor predeterminat per a la deflexió que el sistema prendrà com a valor de referència. Si durant l'escaneig els valors de la deflexió enregistrats són

diferents al seu valor predeterminat, el sistema de realimentació incrementarà o reduirà el valor del voltatge aplicat al piezoelèctric per poder restaurar la deflexió del *cantilever* i ajustar-la novament al seu valor de referència. Precisament els valors d'aquestes variacions en la deflexió seran els senyals amb els que el sistema definirà les característiques superficials de la capa. La utilització d'aquest mode de mesura requereix tenir molta cura amb el valor de la força que la punta exerceix sobre la mostra. Si el valor de la força aplicada és excessiu, podem arribar a malmetre la capa, especialment en materials tous com és el cas dels materials estudiats en aquest treball. Els valors de les forces repulsives que actuen entre punta i mostra es situen al voltant de 10^{-6} - 10^{-7} N.

Mode d'operació dinàmic

En aquest mode d'operació la punta opera a una petita distància de la superfície. Habitualment s'utilitza en mostres de materials tous i en les que la utilització del mode en contacte la podrien arribar a malmetre. La distància d'operació se situa aproximadament als 5–10 nm i les forces d'interacció entre punta i mostra predominants són de tipus *van der Waals*. Aquestes forces són atractives i significativament més dèbils que les predominants en el mode contacte, de forma que a la punta se li proporciona una oscil·lació propera a la seva freqüència ressonant al temps que escaneja la superfície. D'aquesta manera petits canvis topogràfics provocaran l'aparició de petites forces entre la punta i la mostra, les quals provocaran canvis en el valor de l'amplitud o freqüència de l'oscil·lació. Concretament aquests valors d'amplitud o freqüència seran els senyals utilitzats per a caracteritzar les variacions en la superfície de la mostra a la vegada que seran els senyals utilitzats pel sistema de realimentació per a governar el piezoelèctric i poder mantenir el valor de l'oscil·lació constant.

Dins del mode d'operació dinàmic es poden diferenciar dos formes de mesura: la modulació en freqüència o *frequency modulation*, que utilitzarà les variacions en freqüència per a definir les variacions en superfície, i la forma més habitual, la modulació en amplitud o *amplitude modulation*, que utilitzarà el senyal de l'amplitud per a caracteritzar la superfície. Les sondes utilitzades en els modes dinàmics són més rígides, ja que no han d'entrar en contacte amb la superfície, i es necessiten freqüències de resonància altes i factors mecànics més elevats.

3.2.2 AFM a alta temperatura

Com ja hem comentat en apartats anteriors del treball, els sistemes P3HT:PCBM augmenten considerablement el seu rendiment si apliquem determinats tractaments tèrmics. Per a poder estudiar l'efecte que la temperatura pot tenir en la morfologia de les capes, i per a poder entendre en profunditat el procés de canvi microestructural que pateixen aquests materials, s'han fet mesures en temps real amb AFM durant l'aplicació de temperatura en les mostres. Per a poder fer aquest tipus de mesures, l'AFM ha de disposar d'una font de calor incorporada. Es tracta senzillament d'un portamostres que disposa d'una resistència en tota la zona de recolzament de la mostra. La temperatura del dispositiu calorífic es podrà controlar amb un controlador de temperatura, el qual també ens permetrà fer rampes d'escalfament per a controlar tant el valor de la temperatura aplicada, com la velocitat del seu increment. D'aquesta manera, l'AFM enregistrarà imatges topogràfiques de forma continua durant l'aplicació de calor i podrem obtenir l'evolució complerta dels canvis microestructurals que pateix el material en funció del valor de temperatura aplicat.

És important saber que les sondes utilitzades per a fer mesures a alta temperatura no han d'estar recobertes per cap material. Si les sondes estiguessin recobertes, la diferència en els coeficients de dilatació d'ambdós materials (material base i recobriment) provocarien una deformació de la punta amb l'increment de temperatura.

Durant l'escalfament, la mostra pateix un cert nivell de dilatació, al mateix temps que l'entorn proper a la punta pateix diversos canvis substancials. Aquests factors impossibiliten mantenir unes condicions de mesura suficientment estables per a poder mesurar en el mode d'operació en contacte. Per a realitzar qualsevol tipus de mesura en temps real durant l'aplicació de calor, l'AFM només podrà mesurar amb el mode d'operació dinàmic. En aquest mode d'operació la punta no està constantment en contacte amb la superfície i conseqüentment els canvis en l'entorn no afectaran de forma tant important en el procés de mesura.

3.2.3 Conductometria amb AFM

Una altra de les tècniques utilitzades en aquest treball per a caracteritzar les mostres de combinats binaris polimèrics P3HT:PCBM és l'anomenada conductimetria AFM o *Current Sensing-AFM* (CS-AFM) [15, 16]. Aquesta tècnica de

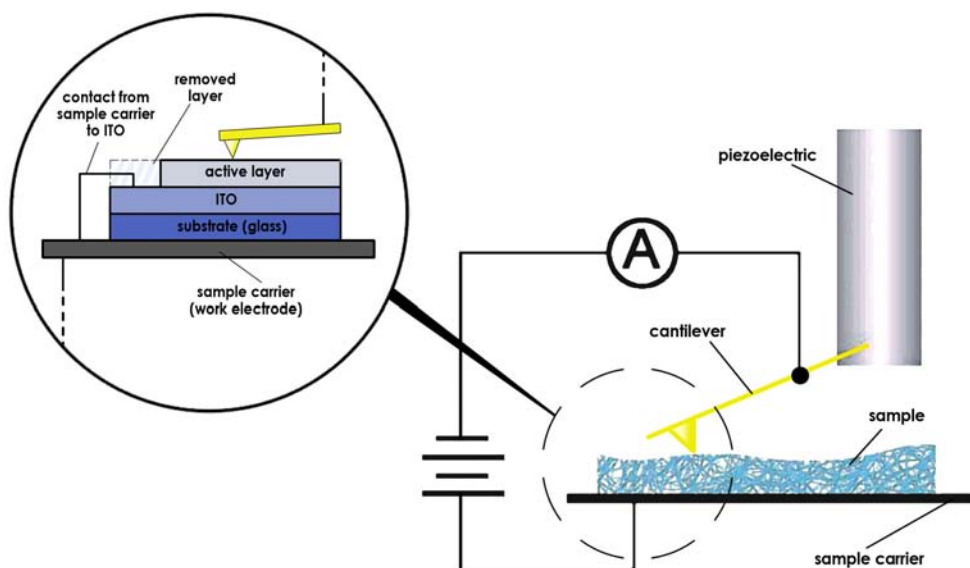


Figura 3.4: Esquema del sistema AFM per a poder desenvolupar mesures de conductimetria CS-AFM. També podem observar les connexions del circuit i la localització del contacte cap al ITO.

mesura és una variant del mateix AFM, així que serà correcte considerar-la com una forma de mesura, i no considerar-la pròpiament com una tècnica experimental. Així doncs, aplicant algunes modificacions a l'equip AFM podrem fer mesures de conductivitat a través de la capa, és a dir, de la capacitat que té el material per a conduir un determinat flux de corrent elèctric. Una de les modificacions que s'ha d'aplicar a l'equip experimental és la de canviar la sonda habitual del AFM per una sonda conductora que ens permeti utilitzar-la com a contacte superior de la capa. Paral·lelament s'haurà de fer arribar des del portamostres a la mostra el segon dels contactes necessaris per disposar d'un circuit tancat a través de la capa. Aquest segon contacte s'haurà de posicionar com a contacte inferior de la capa, i per tant, tal i com es pot observar en la figura 3.4, s'haurà de connectar a la capa de ITO. Conseqüentment, durant la preparació de la mostra, serà convenient fer saltar una part de la capa activa dipositada, i utilitzar aquesta zona lliure, per col·locar sobre el ITO el contacte provinent del portamostres. Dels dos modes d'operació que disposa l'AFM (en contacte o dinàmic) només es podrà fer mesures de CS-AFM utilitzant el mode d'operació en contacte, ja que és neces-

sari que la punta estigui constantment en total contacte amb la superfície. Al actuar en mode contacte, la deflexió de la sonda serà el valor fixat com a valor de referència, i seran les variacions en aquest valor que ens definiran les característiques topogràfiques de la superfície. Al mateix temps, nosaltres li fixem a través del software el valor de la diferència de potencial que volem aplicar entre les dos elèctrodes (sonda i ITO). L'equip AFM s'encarregarà de determinar diferències en la conductivitat de la capa a mesura que la sonda recorre la superfície. Aquesta tècnica de mesura també ens permet obtenir corbes $I - V$ en qualsevol punt determinat de la superfície. Així, posicionant la punta en una localització concreta de la capa i definint el valor de la deflexió aplicada (aquest valor ens definirà la qualitat del contacte), l'equip enregistrarà la corba de la conductivitat d'aquell punt en funció dels valors de potencial aplicat

3.3 Espectroscòpia Raman

L'espectroscòpia Raman és una tècnica fotònica no destructiva que es basa en l'anàlisi de l'efecte Raman (descriu pel físic indi Chandrasekhara Raman l'any 1928, fet que li va suposar l'obtenció del premi Nobel de física l'any 1930). És una tècnica analítica que es realitza directament sobre el material a analitzar sense necessitat de cap tipus de preparació prèvia de la mostra i la qual ens permet identificar i caracteritzar l'estructura química de gairebé qualsevol material o compost orgànic o inorgànic.

L'anàlisi amb espectroscòpia Raman es basa en fer incidir sobre el material un feix de llum monocromàtica làser amb una freqüència determinada i així poder estudiar posteriorment la seva dispersió. Quan els fotons del feix de llum incideixen sobre la mostra, la majoria la travessen però una petita fracció es dispersa (del ordre d'un fotó dispersat per cada 10^{11} incidents). La majoria d'aquesta llum dispersada disposa de la mateixa freqüència inicial, no obstant una petita part presenta una freqüència diferent com a conseqüència de la interacció entre el feix de llum i la matèria. Aquest desfasament en freqüència es deu a l'existència de determinats nivells de vibració i/o rotació característics de cada àtom o molècula, i per tant la seva identificació suposarà també el reconeixement dels components presents en el material. La llum que manté la mateixa freqüència que la llum incident es coneix com dispersió Rayleigh mentre que la llum dispersada que presenta freqüències diferents a la radiació incident, i que per tant ens proporciona

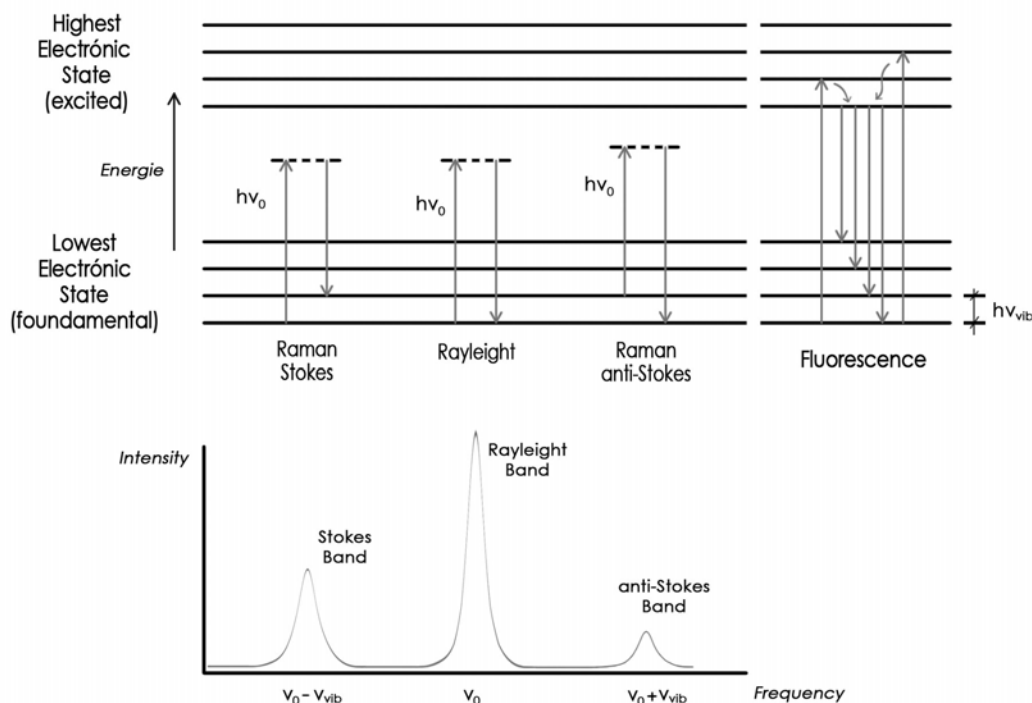


Figura 3.5: Esquema que ens mostra el procés de l'efecte Raman. En la part superior observem els canvis que apareixen a nivell energètic i en la part inferior la seva corresponent representació en un Espectre Raman típic.

informació sobre la composició molecular de la mostra, es coneix com dispersió Raman.

Els ions i àtoms enllaçats químicament que formen molècules i estructures cristal·lines estan sotmesos a constants moviments vibratoris i rotatoris. Aquestes oscil·lacions es realitzen a freqüències ben determinades i el seu valor depèn de la massa de la partícula i del comportament dinàmic dels seus enllaços. Tal com es veurà a continuació les variacions en freqüència observades en el fenomen de dispersió Raman són equivalents a variacions d'energia dels components presents. El procés d'aparició del efecte Raman comença quan un fotó provinent del feix de llum incident, amb energia $h\nu_0$ i major que la diferencia d'energia entre dos nivells vibratoris (o rotatoris) de la molècula, és absorbit pel material. Aquest fotó portarà a la molècula a un nivell d'energia vibratori o rotatori superior no

permès el qual abandonarà rapidament emetent un nou fotó per a passar a un dels nivells d'energia permesos (estat fonamental). La freqüència amb la que és alliberat aquest nou fotó serà equivalent al salt energètic realitzat per la molècula, i com que aquest salt energètic és característic de cada material, es podrà identificar la composició del material estudiat. Durant el procés de l'efecte Raman poden succeir diferents situacions:

El primer cas succeeix quan obtenim un fotó dispersat amb la mateixa freqüència que el fotó incident. En aquestes circumstàncies ni el fotó ni la molècula pateixen variacions en el seu estat energètic, per tant el xoc serà elàstic i obtindrem la ja anomenada dispersió Rayleigh. El resultat serà que la molècula torna al mateix nivell d'energia d'on provenia i el fotó dispersat no ha patit canvi de freqüència. El segon cas succeeix quan el fotó és dispersat a una freqüència diferent a la inicial, llavors existeix transferència d'energia entre fotó i molècula i el xoc és inelàstic. Si el fotó dispersat té una freqüència menor, la molècula, després de saltar a un estat d'energia excitat no permès, tornara a un estat permès fonamental més gran que l'inicial. En aquest cas es produirà dispersió Raman *Stokes* i la freqüència del fotó dispersat serà:

$$\nu_{\text{stokes}} = \nu_0 - \nu_{\text{vib}}$$

El cas contrari apareixerà quan el fotó disposa d'una freqüència major. En aquest cas tindrem una molècula que no es trobava en el seu estat energètic més fonamental, al qual hi tornarà després de passar per l'estat energètic excitat. Com a resultat apareixerà dispersió Raman *anti-Stokes* i la freqüència del fotó dispersat serà:

$$\nu_{\text{anti-Stokes}} = \nu_0 + \nu_{\text{vib}}$$

Cada material disposarà d'un conjunt de valors en freqüència característics, relacionats amb la seva estructura poliatòmica i a la naturalesa dels seus enllaços químics.

L'espectre Raman estarà format per una banda principal Rayleigh i dos series de bandes secundaries corresponents a les bandes Raman *Stokes* i Raman *anti-Stokes*, les quals es situen a ambdós costats de la banda principal Rayleigh. El desplaçament de les freqüències Raman respecte a la freqüència incident (ν_0) és independent a aquesta última, per tant, normalment es situarà el centre de la banda Rayleigh com origen del eix de les x . Així doncs, en l'eix de les y d'un espectre Raman es representarà la intensitat òptica dispersada, mentre que els

valors que apareixeran en l'eix de les x correspondran a la diferencia entre la freqüència Raman y la freqüència d'excitació del làser, que es representarà normalitzada respecte la velocitat de la llum:

$$v = \frac{\nu - \nu_0}{c} \quad [cm^{-1}]$$

Segons la teoria de Maxwell-Boltzmann, a temperatura ambient el 99% de les molècules es troben en l'estat vibratori de menor energia, per tant, l'aparició de transferències per dispersió Raman *Stokes* serà molt més elevada que l'aparició del fenomen de dispersió Raman *anti-Stokes*. Paral·lelament la intensitat de dispersió *Stokes* és aproximadament 100 vegades superior a la de la dispersió *anti-Stokes*. Conseqüentment, normalment es mesura l'efecte *Stokes* i se situa a la part positiva del eix de les 'x'.

Capítol 4

Estudi de la morfologia

En el present capítol es presenta l'estudi de la morfologia de les capes primes P3HT:PCBM i s'analitza l'efecte que diferents paràmetres i variables presents en el procés de fabricació poden tenir en la seva microestructura resultant, i de quina forma poden afectar en la resposta final dels dispositius. El capítol s'ha organitzat en quatre seccions. En una primera secció es fa una introducció als substrats utilitzats en els dipòsits de les capes P3HT:PCBM, i es desenvolupa un estudi de quina és la influència que poden tenir en les característiques finals de la capa orgànica activa. Seguidament, en la segona secció s'estudia la morfologia del combinat polimèric en funció de la proporció relativa dels seus dos components. D'aquesta manera podrem analitzar quin és l'efecte de cada component en la microestructura del material i en les característiques superficials de les capes. En la tercera secció, es desenvolupa un estudi sobre quin és l'efecte que la utilització de diferents dissolvents pot tenir en les propietats de les capes. Primer s'analitza la morfologia superficial de les capes i la seva rugositat mitjançant l'AFM, i posteriorment també es fan mesures de fotoluminescència per tal d'estudiar si existeixen canvis tipològics en la microestructura, complementant així els resultats obtinguts amb AFM. Per acabar, en la quarta secció s'ha estudiat l'evolució de la microestructura i auto-ordenament del combinat P3HT:PCBM en funció de l'aplicació de calor. Sabent que aquest tipus de materials milloren la seva eficiència segons l'aplicació de determinats tractaments tèrmics, aquest estudi ens permet analitzar de quina forma influeix en la morfologia del material l'aplicació de calor, i quina és l'evolució microestructural que pateix el material durant el seu escalfament. L'anàlisi en temperatura s'ha dividit en dos fases complemen-

tàries. Per una banda s'ha utilitzat l'AFM per a determinar possibles canvis que pugui patir la topografia i rugositat de les capes primes. Posteriorment, en una segona fase, es fan estudis amb espectroscòpia Raman per a analitzar si existeixen canvis en les característiques de les cadenes polimèriques. L'objectiu serà poder extreure una correlació clara entre els resultats obtinguts amb cada una de les dos tècniques utilitzades.

4.1 Preparació dels substrats

Per la preparació de qualsevol dipòsit d'un determinat material és important conèixer la topografia del substrat, ja que aquest tindrà certa influència en les característiques de la capa dipositada. Com ja hem vist en la secció 2.3, en cel·les orgàniques basades en sistemes P3HT:PCBM s'utilitza habitualment el dipòsit previ d'una capa de PEDOT:PSS per a millorar el posterior dipòsit de la capa activa. En aquest sentit, serà important comprobar específicament de quina forma afecta en la morfologia de la capa activa P3HT:PCBM el pre-dipòsit d'una capa de PEDOT:PSS. La present secció s'ha dividit en tres punts i la caracterització superficial de les capes s'ha portat a terme mitjançant l'AFM.

En primer lloc s'han estudiat els substrats de ITO que s'han utilitzat per a la preparació de totes les mostres que s'han preparat a MATGAS. En segon lloc, per observar el caràcter homogeneïtzador del PEDOT:PSS, s'han analitzat les característiques del dipòsit d'una capa de PEDOT:PSS sobre el substrat de ITO i s'han comparat amb la superfície del propi substrat de ITO. Finalment, per analitzar de forma concreta com afecta la capa de PEDOT:PSS a la capa activa P3HT:PCBM, s'han estudiat les característiques superficials d'una capa P3HT:PCBM dipositada directament sobre ITO, i un altra dipositada sobre PEDOT:PSS-ITO. Els substrats de ITO s'han adquirit a 'Vision Tek System' i el tipus de PEDOT:PSS utilitzat és el 'CLEVIOS P Al 4083' adquirit a 'H.C.Starck'. El dipòsit de la capa de PEDOT:PSS sobre ITO s'ha fet per recobriment per rotació o *Spin-Coating* a 2000 rpm durant 60 s i els substrats de ITO s'han netejat amb acetona (20 min), isopropanol (20 min) i en un forn d'ozó i rajos ultraviolats o *Ultra Violet*

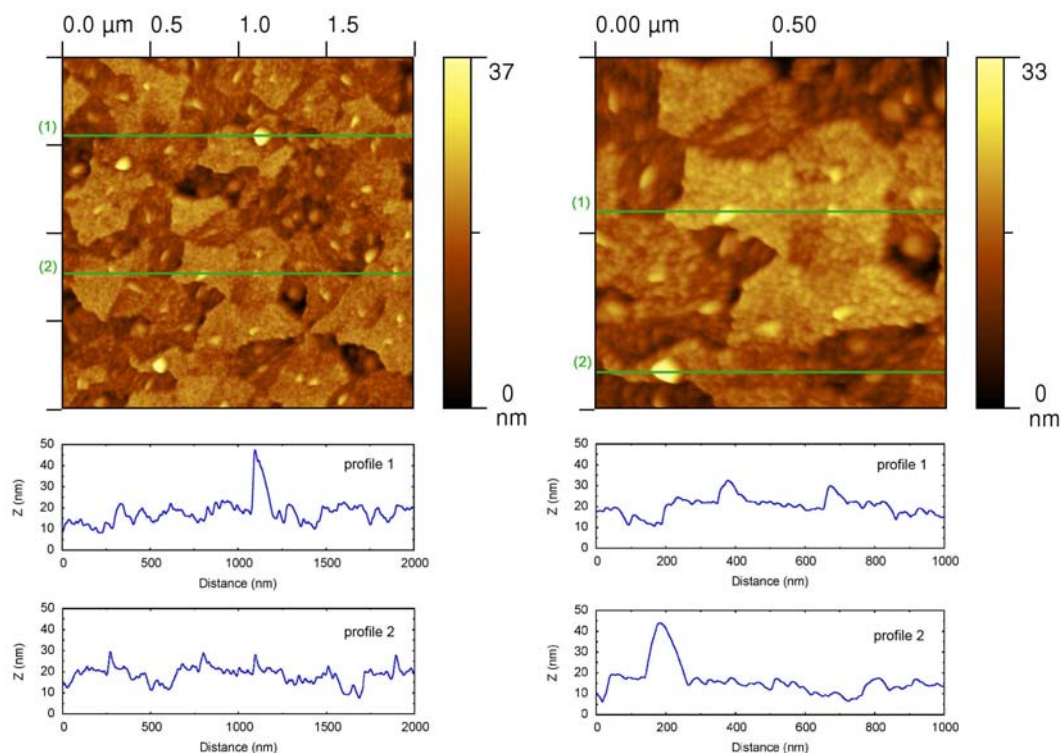


Figura 4.1: Imatges AFM i els corresponents perfils d'un dels substrats de ITO. L'àrea d'escaneig és $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ (esquerra) i $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (dreta).

*Ozone cleaner*¹ (*UVO cleaner*) durant 15 minuts. Un cop dipositada, la capa de PEDOT:PSS s'ha escalfat durant 30 minuts a $120\ ^\circ\text{C}$. Per altra banda, la concentració de la dissolució de P3HT:PCBM ha estat de $40\ \text{g/l}$ i el dipòsit s'ha efectuat per *Spin-Coating* a $3000\ \text{rpm}$ durant $60\ \text{s}$.

Si observem les imatges de la figura 4.1 corresponents al substrat de ITO, podem observar de forma clara les característiques superficials més rellevants, les quals hem dividit en tres punts. En primer lloc, es pot distingir en el fons de la imatge la formació de dominis en forma de plaquetes distribuïdes aleatoriament a diferents altures i amb un tamany relativament constant de $0.5\ \mu\text{m} \times 0.5\ \mu\text{m}$. En segon lloc, per sobre d'aquestes plaquetes es poden observar determinats pics o *spikes* de mitjana altura i bastant abundants (del ordre de 12-14 pics per 1

¹Es tracta d'un dispositiu que utilitza un procés d'oxidació fotosensible en el que les molècules orgàniques de la superfície són excitades per l'absorció de la radiació ultraviolada de curta longitud d'ona i destruïdes per l'acció de l'atmosfera d'ozó.

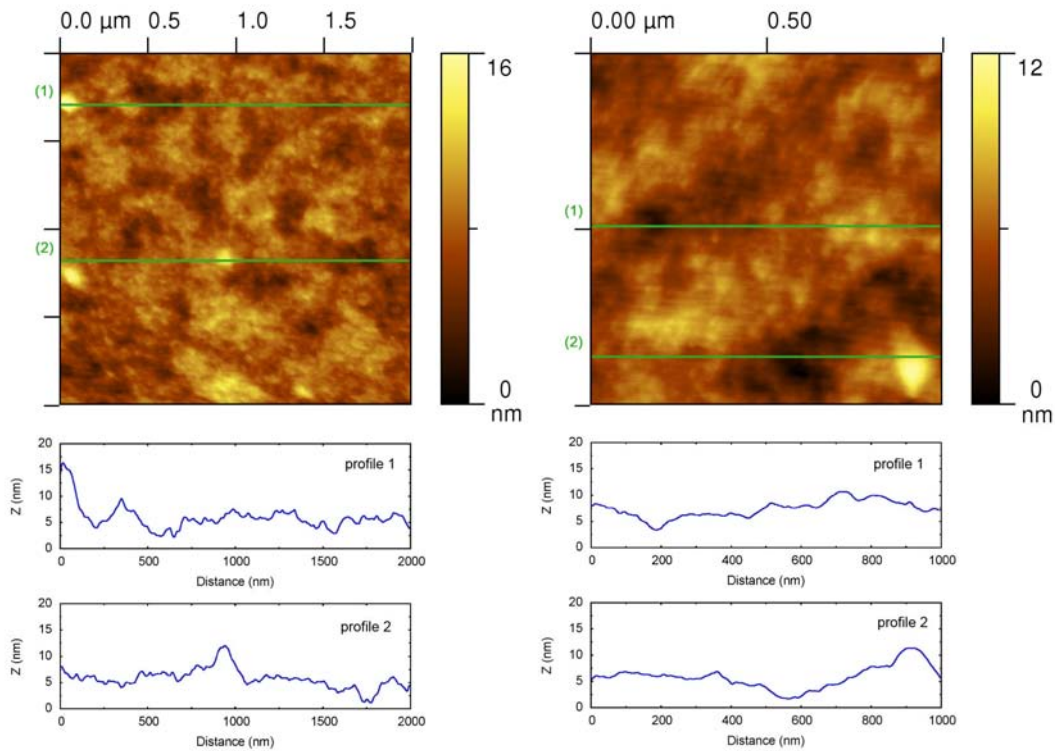


Figura 4.2: Imatges AFM i els corresponents perfils del dipòsit de la capa de PEDOT:PSS sobre un substrat de ITO.

μm^2). Observant el perfil de la figura 4.1 també podem deduir l'altura d'aquests pics que es situa al voltant dels 10 nm. La última característica important és la formació d'un segon tipus de pics menys abundants (del ordre de 3 pics per $2 \mu\text{m}^2$) però força més alts (aproximadament entre 20 i 30 nm).

Observant les imatges corresponents a la capa de PEDOT:PSS dipositada sobre el mateix substrat de ITO (figura 4.2), veiem que la morfologia de la capa canvia de forma clara i evident. Les imatges ens mostren una superfície molt més plana, uniforme i constant. Tot i així, es continuen distingint els grans pics que forma la capa de ITO i que podem identificar per la similitud en la seva dispersió (3 pics en la imatge de $2 \times 2 \mu\text{m}$). La gran diferència és que ara la seva altura es força més reduïda (al voltant de 10 nm). Precisament aquesta és una de les funcions de la utilització d'una precapa de PEDOT:PSS abans del dipòsit de la capa activa polimèrica. El PEDOT:PSS redueix els defectes superficials i prepara

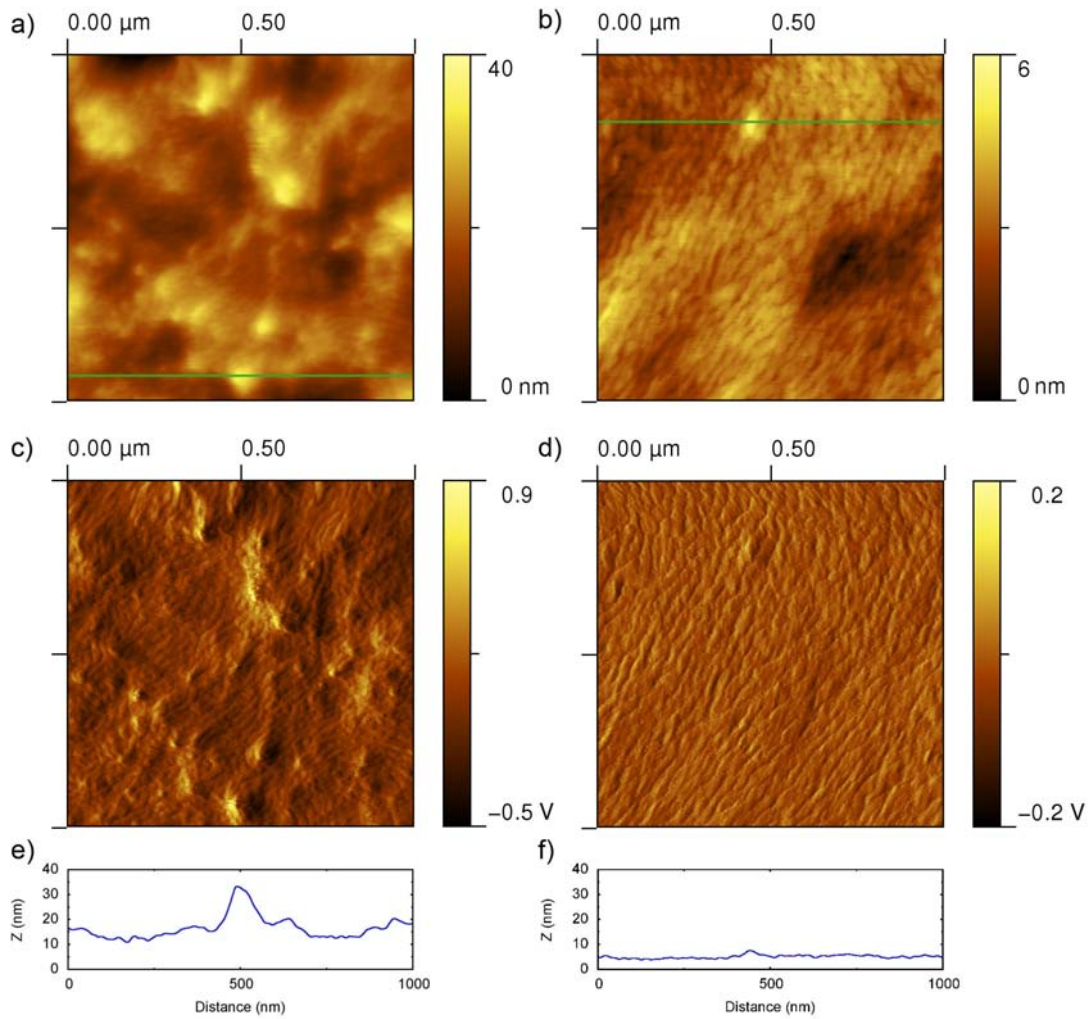


Figura 4.3: Imatges AFM de topografia (a,b), amplitud (c,d) i els corresponents perfils (e,f) del dipòsit de la capa P3HT:PCBM sobre un substrat de ITO (esquerra) i sobre un substrat de PEDOT:PSS-ITO.

la superfície per a un millor dipòsit de la capa activa P3HT:PCBM. D'aquesta manera aconseguirem una millor estructura i propietats de la capa dipositada i evitarem que els pics de la superfície del ITO puguin provocar algun problema al circuit, com per exemple l'aparició de curtcircuits. Per altra banda, com ja s'ha introduït en la secció 2.3, una altra de les funcions de la capa de PEDOT:PSS és la de millorar l'extracció de càrregues cap als elèctrodes. En una cel·la solar, un cop dissociat un excitó i creats els portadors de càrrega, és necessari fer arribar

aquests portadors cap als elèctrodes. És aquí on torna jugar un paper important la presència del PEDOT:PSS. El valor de la seva funció de treball es situa entre el valor del nivell HOMO del material donador i el valor de la funció de treball del ITO (elèctrode transparent del dispositiu). Així, la presència de la capa de PEDOT:PSS entre la capa activa i la capa de ITO, funciona de pont i ajuda a l'extracció de les càrregues generades.

Un cop determinada la topografia dels substrats, es mostren en la figura 4.3 les imatges AFM (topografia i amplitud) de les capes P3HT:PCBM dipositades sobre ITO i sobre PEDOT:PSS-ITO. Els resultats són clars i conclusius i ens mostren una diferència radical en quan a la planaritat i regularitat de la capa activa P3HT:PCBM. En les imatges de la capa dipositada directament sobre ITO observem una superfície força irregular i rugosa. Tan és així que hem d'acudir a la imatge d'amplitud per poder distingir la morfologia en forma de dominis allargats característica d'aquests materials. En gran contrast, les imatges de la capa activa dipositada sobre PEDOT:PSS ens mostren una superfície molt més plana i regular. Les diferències en altura de 20 nm presents en la capa activa dipositada sobre ITO, es transformen en diferències que no superen els 5 nm en la capa activa dipositada sobre PEDOT:PSS-ITO. Sembla clar, doncs, que la utilització d'una capa de PEDOT:PSS és rellevant per aconseguir una capa activa més regular que ofereixi un bon ordenament i unes millors propietats estructurals.

4.2 Proporció de P3HT i de PCBM

Com ja s'ha comentat en seccions anteriors (veure capítol 2), el material més utilitzat en dispositius fotovoltaics basats en materials orgànics és el combinat P3HT:PCBM. Conseqüentment, i sabent que el present treball es centra fonamentalment en l'estudi i caracterització d'aquest combinat orgànic, serà molt important conèixer quines són les seves característiques morfològiques més representatives. En primer lloc, s'han estudiat els dos elements purs (P3HT i PCBM), i posteriorment, s'han estudiat capes basades en barreges dels dos components per analitzar com canvia la morfologia del material per l'efecte de la combinació dels components. Per a l'estudi que es presenta en aquesta secció s'han mesurat tres mostres i les seves composicions són les següents: 100% P3HT (1:0), 50% P3HT-50% PCBM (1:1) i 100% PCBM (0:1). Les tres mostres han estat enviades

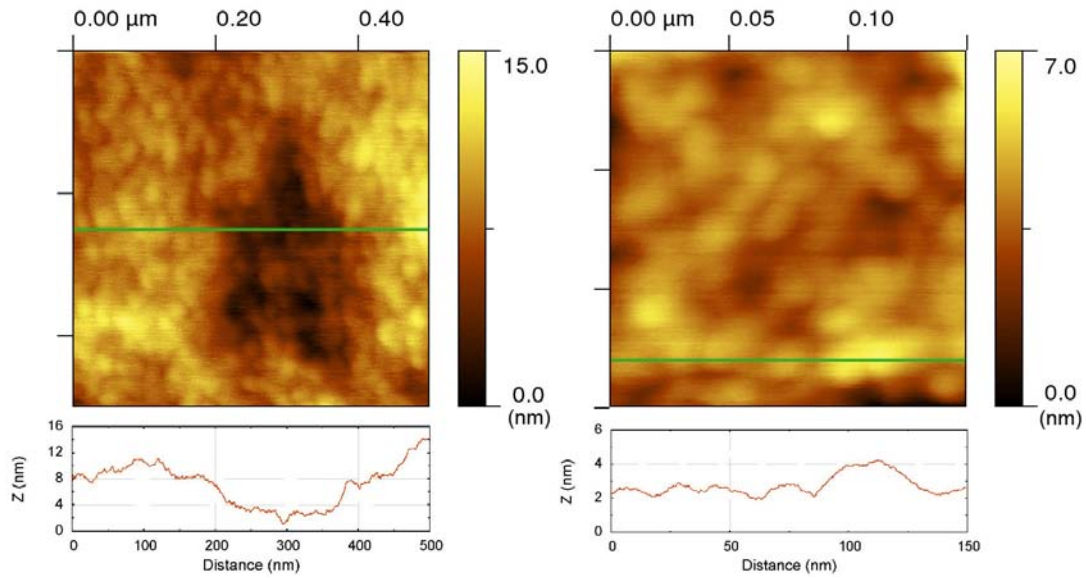


Figura 4.4: Imatges AFM i els corresponents perfils de la mostra 100% P3HT. L'àrea d'escaneig es $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ (esquerra) i $0.15 \mu\text{m} \times 0.15 \mu\text{m}$ (dreta).

des de IKERLAN² gràcies a la col·laboració que el Dr. Mariano Campoy (IC-MAB) manté amb aquesta entitat. Tot i que no disposem de les característiques específiques dels dipòsits, sabem que les tres mostres han estat dipositades per *spin-coating* sobre substrats de vidre i que les especificacions del procés de dipòsit són idèntiques per a les tres mostres. Abans de començar amb les explicacions conceptuals del capítol, cal remarcar que la utilització del terme cristal·linitat per a materials polimèrics, es farà per a referir-nos a les estructures polimèriques regulars i ben ordenades, però obviament, en cap cas aquestes estructures seran comparables a les estructures de sòlids purament cristal·lins.

Tal i com podem observar en la figura 4.4, la capa que conté el P3HT en estat pur mostra una regularitat força elevada i un bon ordenament en quan a dominis moleculars. No obstant, si observem el centre de la imatge que té una àrea d'escaneig de $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$, podem observar determinades irregularitats en forma de desnivells significativament més profunds. Aquest el podríem considerar

²Es una entitat de referència en el camp de la innovació, investigació i desenvolupament de productes energètics i està integrada al 'Centro de Investigaciones Tecnológicas' del parc tecnològic d'Álava.

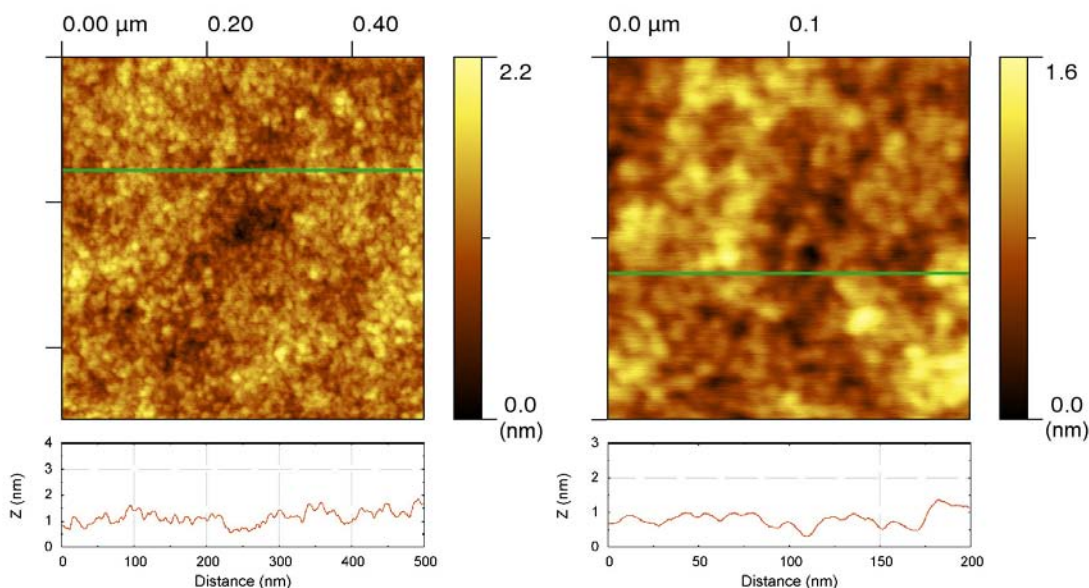


Figura 4.5: Imatges AFM i els corresponents perfils de la mostra 100% PCBM. L'àrea d'escaneig es $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ (esquerra) i $0.2 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$ (dreta).

un defecte relacionat amb la metodologia del procés de fabricació, i per tant extrínsec a les característiques morfològiques del material i minimitzable millorant el procés. Si continuem observant la imatge de la dreta que disposa d'una ampliació més elevada (àrea d'escaneig més petita), i en acord amb estudis anteriors [6, 7], podrem observar de forma més clara un bon nivell d'ordenació i una bona regularitat microestructural. El material presenta dominis de forma esfèrica amb un tamany força regular que observant el perfil de la imatge estimem en uns 20 nm de diàmetre aproximadament. Aquesta elevada regularitat que mostra el P3HT es deu al fenomen de la regioregularitat que presenta aquest material. Es tracta de la formació de zones en les que les molècules polimèriques es posicionen de forma ben ordenada. D'aquesta manera el material es distribueix en zones o regions cristal·lines, donant lloc a una estructura semicristal·lina. En les imatges corresponents a la capa de PCBM pur trobem certes diferències en les característiques morfològiques de la capa. Contràriament al P3HT, les molècules de PCBM presenten una menor tendència a cristal·litzar, donant lloc a estructures més amorfes que es tradueixen en capes més planes. Si observem la imatge 4.5, veurem que el PCBM presenta també dominis en forma de petites esferes però

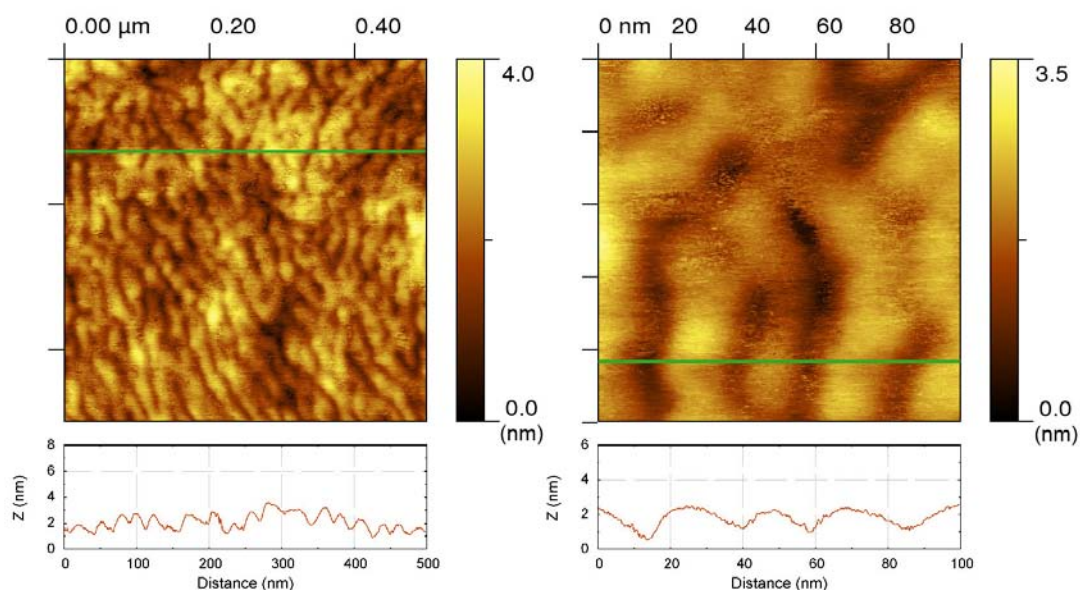


Figura 4.6: Imatges AFM i els corresponents perfils de la mostra 50% P3HT i 50% PCBM. L'àrea d'escaneig es $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ (esquerra) i $0.1 \mu\text{m} \times 0.1 \mu\text{m}$ (dreta).

amb tamany més petits, de l'ordre de 8 a 10 nm de diàmetre. Si comparem els valors d'altura en l'eix perpendicular al pla de les imatges (barres de color), veurem que les mostres de PCBM són més planes que les de P3HT, degut principalment a que les molècules de PCBM són més petites i no cristal·litzen, formant estructures totalment amorfes.

Tal i com era d'esperar, l'estructura de la capa canvia de forma radical quan barregeu els dos components. Si observem la figura 4.6, veiem una morfologia completament diferent a la observada en el P3HT pur i en el PCBM pur. La diferència més evident i clara és la forma que presenten els dominis de la capa. Mentre que abans teníem formes esfèriques i força regulars, en aquest cas tenim formes allargades de diferents longituds i orientacions. Si ens centrem en àrees petites i observem la imatge dreta de la figura 4.6, veurem que aquestes formes allargades tenen una orientació relativament similar. No obstant, si ens fixem en zones d'escaneig més amples ($0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$) veurem que les orientacions poden variar molt més. Tot i que els dominis allargats de la barreja binària semblen mostrar diferents valors en quant a la seva longitud, si ens fixem en la seva ampla-

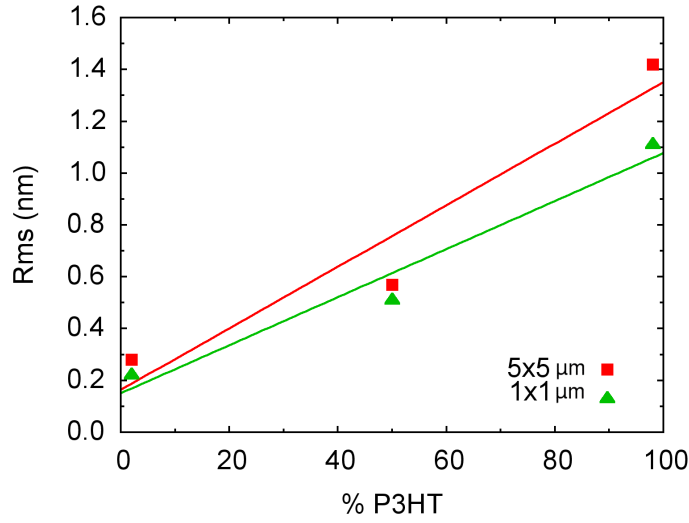


Figura 4.7: Gràfic on podem observar l'evolució i relació de la rugositat superficial de les capes en funció de la proporció relativa de P3HT i PCBM. La corba vermella representa la rugositat calculada per a àrees de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, no obstant la verda correspon a rugositats d'àrees menors ($\sim 1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$).

da, veurem que els valors són similars entre ells i se situen al voltant dels 20 nm. D'aquest fet en deduïm que l'estructura resultant del combinat continua estant regnada pel P3HT (el tamany dels seus dominis també es situa al voltant dels 20 nm). És el PCBM, que presentant tamanyes moleculars més petits i capacitats de difusió més gran, es posiciona en localitzacions concretes dins de les cadenes moleculars de P3HT [8].

La figura 4.7 ens mostra els valors de rugositat superficial de les tres capes mesurades. La rugositat és una mesura de la textura superficial d'una capa, quantificada a partir de la desviació vertical d'una superfície real respecte la seva forma ideal. Existeixen diferents paràmetres basats en diferents equacions que defineixen la rugositat d'una capa. El paràmetre que nosaltres hem utilitzat per a qualsevol mesura de rugositat que apareix en el present treball és el valor quadràtic mitjà o *Room Mean Squared* (R_{ms}) i es defineix com:

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}$$

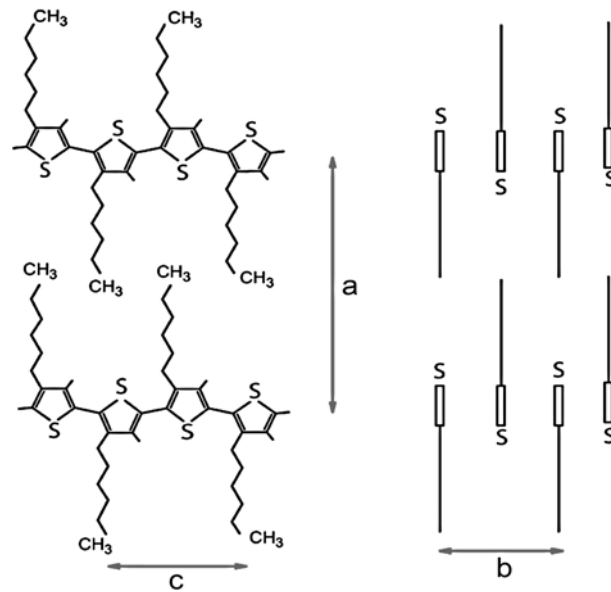


Figura 4.8: La figura ens mostra la forma d'ordenament regular de les molècules P3HT. El material forma dominis cristal·lins en els que el material s'ordena de la forma indicada, donant nom al concepte de la regioregularitat ($a=16.8 \text{ \AA}$, $b=7.66 \text{ \AA}$, $c=7.7 \text{ \AA}$)[7].

sent n el nombre de punts mesurats i y_i la distància vertical del punt mesurat respecte la línia mitjana.

Com era d'esperar, el PCBM presenta capes amb valors de rugositat més petits. Per altra banda, i com ja hem comentat, el P3HT té la capacitat de formar una estructura semicristal·lina, és a dir, de formar dominis o agrupacions de molècules de forma ben ordenada [17]. Això resulta en la formació de dominis cristal·lins més grans, i per tant en capes amb valors de rugositat més elevats [18]. En relació a la mostra combinada amb proporció 1:1, els valors de rugositat es situen entre les rugositats del P3HT pur i del PCBM pur. Estudis previs [10, 19] mostren que la rugositat de les capes binàries pot dependre de la solubilitat del dissolvent i de la concentració relativa dels components. Això és, quan afegim PCBM en el P3HT, les petites molècules de PCBM difonen dins l'estructura del P3HT interferint amb la seva cristal·lització i limitant la formació de dominis molecularment ordenats. El resultat serà capes menys cristal·lines i per tant amb valors de rugositat menors. A mesura que augmentem la proporció de PCBM, les molècules

de P3HT tindran menys llibertat per ordenar-se, donant lloc a estructures més disperses i amb menys dominis cristal·lins de P3HT. Aquesta evolució continuarà fins arribar a proporcions de PCBM suficientment elevades que impediran la formació de dominis cristal·lins de P3HT donant lloc a estructures totalment disperses i amorfes i amb valors de rugositat més petits.

4.3 Efecte del solvent en la rugositat

Com ja s'ha explicat en la secció 2.3, el processament de materials orgànics per a dispositius fotovoltaics es fa en forma de capa fina. Durant el procés, el material orgànic es dissol en un dissolvent i posteriorment es diposita la dissolució que en resulta sobre un substrat. La cristal·lització del material des de la dissolució bé determinada per diversos factors, entre ells, la solubilitat del material i la velocitat d'evaporació del mateix dissolvent. Sabent que un dels dissolvents més comunament utilitzats per a la conformació de les dissolucions P3HT:PCBM és el clorobenzé (CB), l'objectiu d'aquesta secció és estudiar si la utilització de cloroform (CF), que presenta diferents velocitats d'evaporació, pot tenir un efecte significatiu en la morfologia final de les capes, i per tant, en les seves propietats optoelectròniques. El present estudi s'ha desenvolupat a partir d'una col·laboració entre MATGAS-ICMAB i IKERLAN. Així doncs, IKERLAN s'ha encarregat de fabricar les mostres de P3HT:PCBM en funció de diferents proporcions de CB i CF, i nosaltres, a MATGAS, hem fet la seva caracterització mitjançant AFM i mesures de fotoluminescència amb l'ajuda del Dr. Mariano Campoy Quiles. Els estudis s'han realitzat a partir de 6 capes P3HT:PCBM dipositades per *spin-coating* sobre PEDOT:PSS-ITO-vidre, en les que partint de la mateixa proporció de P3HT i PCBM (1:1) s'ha anat variant la proporció de CB i CF de la dissolució.

mostra	solvent	gruix (nm)	mostra	solvent	gruix (nm)
CF00	CB pur	270	CF40	40% CF	280
CF20	20% CF	300	CF50	50% CF	300
CF30	30% CF	290	CF100	CF pur	290

Taula 4.1: Proporcions relatives dels solvents utilitzats per al dipòsit de les capes enviades des de IKERLAN.

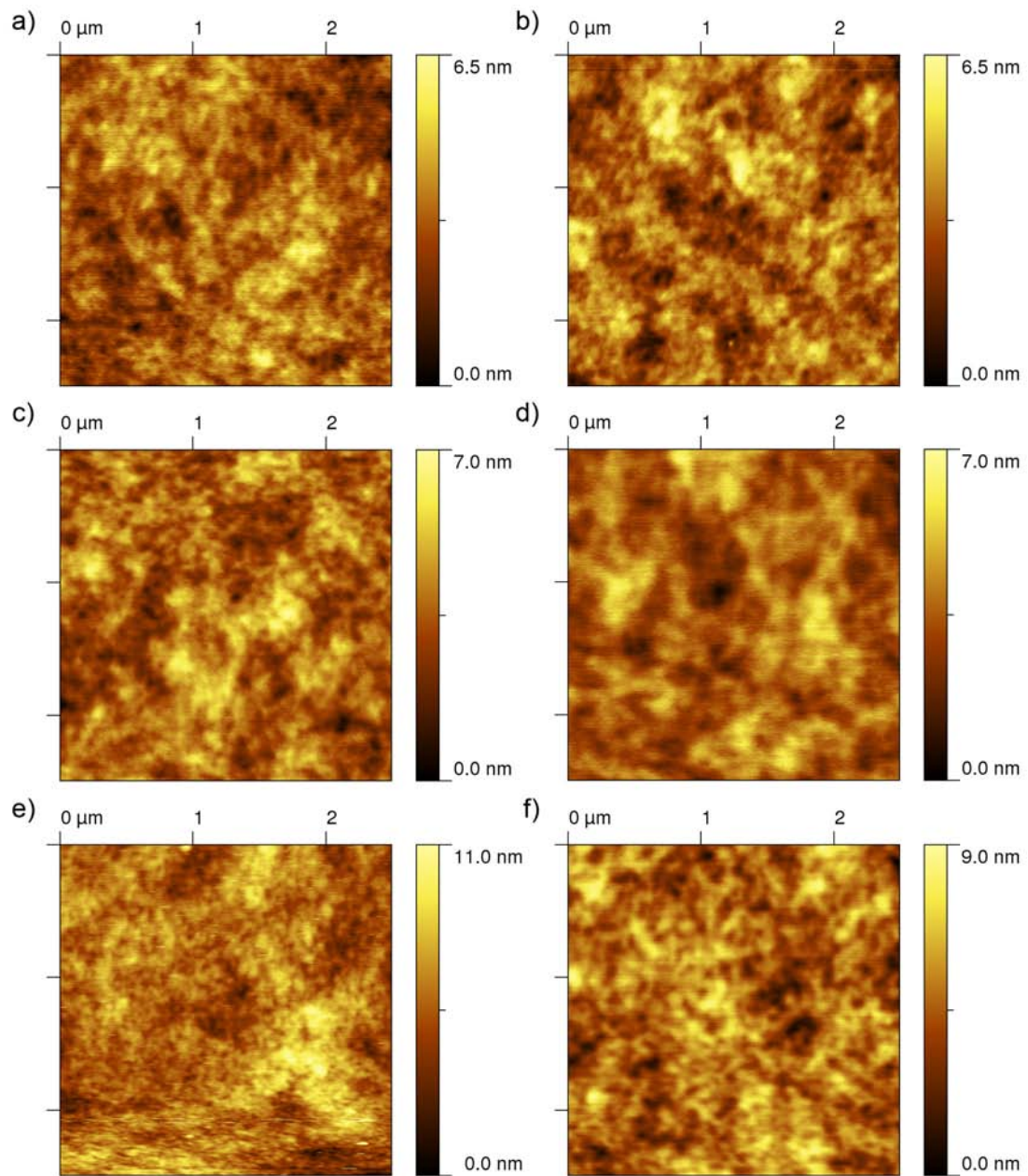


Figura 4.9: Imatges AFM corresponents a les 6 mostres estudiades. Començant per a) la mostra dipositada amb CB pur, es va reduint el % de CB en direcció esquerra a dreta i de dalt cap a baix fins arribar a f) la mostra dipositada amb un 0 % de CB (CF pur). L'àrea d'escaneig de totes les imatges es de 2.5 μm x 2.5 μm .

Les especificacions tècniques de cada mostra enviades des de IKERLAN es poden observar en la taula 4.1.

En la figura 4.9, podem observar les imatges AFM de les 6 mostres estudiades. A primer cop d'ull totes les imatges presenten característiques morfològiques molt similars i no s'aprecia cap diferència destacable entre les diferents mostres. No obstant, si estudiem a fons els resultats, veurem que les distàncies en l'eix perpendicular a les imatges (barres de colors) presenten una tendència a incrementar-se a mesura que la proporció de CF augmenta en la dissolució. Efectivament, si procedim a analitzar els valors de les rugositats superficials R_{ms} que podem observar en la figura 4.10, veurem de forma més clara que la rugositat de les capes augmenta a mesura que augmenta la proporció de CF.

Per tal d'obtenir més informació i per complementar les dades obtingudes amb AFM, s'ha procedit a fer mesures de fotoluminescència o *photoluminescence* (PL). Es tracta de mesurar el fenomen luminescent (retorn a l'estat fonamental d'una

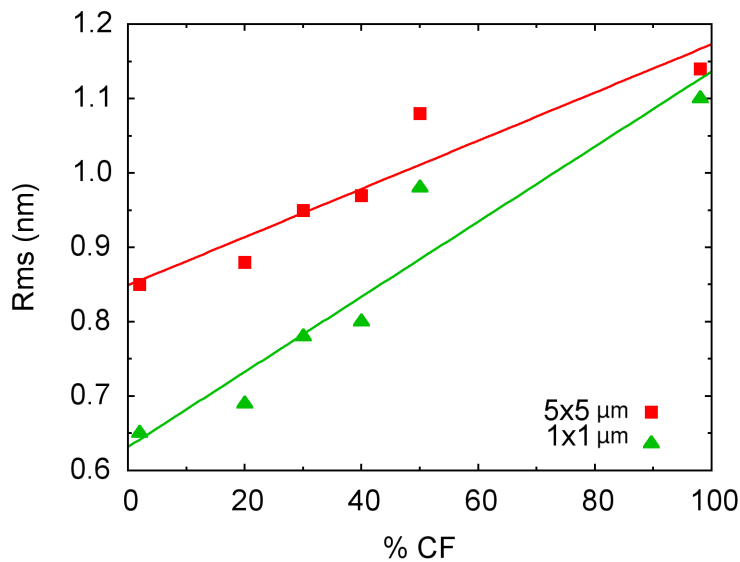


Figura 4.10: Corba que ens mostra l'evolució de la rugositat de les 6 capes analitzades en funció de la proporció de CB i CF. La corba vermella representa la rugositat calculada per a àrees de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. La corba verda correspon a àrees de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

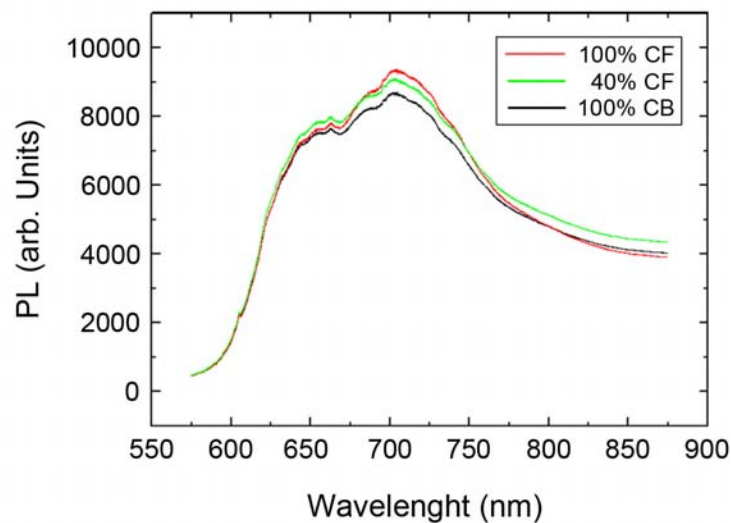


Figura 4.11: Espectres de fotoluminescència de les mostres 100 % CB, 40 % CF i 100 % CF.

molècula previamente excitada) que presenta un material com a resposta d'una irradiació procedent d'una font làser. El seu estudi ens pot donar informació sobre característiques estructurals de les cadenes moleculars i de possibles variacions en la microestructura del material. Així doncs, s'ha procedit a fer mesures de fotoluminescència en les mateixes mostres que previamente s'han estudiat amb AFM. Els espectres PL de les mostres CB pur, 40 % CF i CF pur es mostren en la figura 4.11 mentre que les dades de màxima PL de les 6 mostres es poden observar en la figura 4.12. Per a efectuar les mesures s'ha utilitzat una excitació del làser de 514 nm (làser verd) que presenta bona absorció en el P3HT, i les dades s'han enregistrat segons la utilització de dos configuracions experimentals en quan a temps d'excitació. Cal apuntar que tot i la utilització de varis filtres, la degradació de la mostra durant la il·luminació ha estat força ràpida i precisament per això els resultats poden presentar certa dispersió. Les dades experimentals mostren que els valors de PL tendeixen a incrementar a mesura que augmenta la proporció de CF. Una de les hipòtesis que podríem extreure és que pot existir una tendència a incrementar el nivell de separació de fase entre el P3HT i el PCBM a mesura que augmentem la proporció de CF. Sabent que un cop creats els excitons, aquests han de difondre per la fase donadora del material fins a

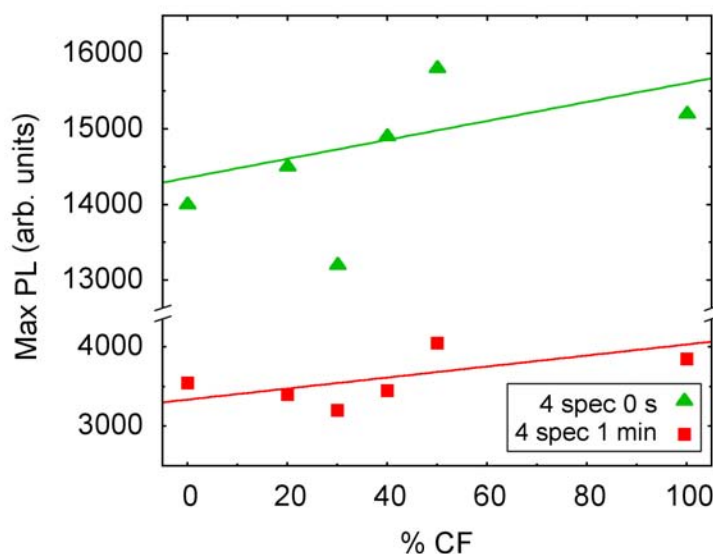


Figura 4.12: Gràfic que ens mostra el valor de PL en funció del contingut de CF i CB. S'observa una tendència a augmentar el valor de PL a mesura que augmentem la proporció de CF. S'han pres dades per a dos configuracions del temps d'il·luminació. Els punts en verd corresponen a dades instantànies i els punts en vermell a dades durant un minut d'il·luminació.

trobar l'interfase i poder-se dissociar, i que com més tardi un excitó a dissociar-se més possibilitats té de recombinar-se (causant emissió de llum i provocant l'efecte luminescent), un increment en el comportament fotoluminescent pot indicar un increment en el nivell de separació de fase. Si tornem a observar els resultats obtinguts en les mesures amb AFM, veurem que concentracions més elevades de CF ens proporcionen valors de rugositat més elevats que podem traduir també en un increment en la separació de fase del material. Així doncs, en mutu acord entre els resultats de PL i els resultats obtinguts amb AFM, la microestructura de les capes tendeix a augmentar el nivell de separació de fase a mesura que incrementem el contingut de CF en la solució, donant lloc a dominis més grans. Per una banda, ja hem comentat que un increment en el tamany dels dominis provoca menys eficiència de conversió fotons-portadors de càrrega, no obstant, sabent que les electrons i forats es mouen més fàcilment dins un mateix domini, i que l'aparició de moltes interfases redueix la seva mobilitat, un augment en el tamany dels dominis també reduirà el transport. Així doncs, la morfologia idònia

resulta del compromís entre aquests dos aspectes, dominis petits que permetin la ràpida dissociació dels excitons, però suficientment grans (sempre en el rang de difusió dels excitons) que facilitin el transport de càrregues generades. Els resultats ens mostren que, la utilització de diferents dissolvents pot ser una eina molt útil per a controlar el grau de separació de fase del material, i per tant, aconseguir estructures que combinin bons valors de conversió fotons-portadors de càrrega i bons valors de mobilitat.

4.4 Evolució microestructural amb l'escalfament

4.4.1 AFM a alta temperatura

En els primers capítols del treball s'ha comentat que el combinat polimèric P3HT:PCBM millora considerablement la seva resposta en funció de l'aplicació de determinats tractaments tèrmics [20, 21, 22]. En la present secció s'ha desenvolupat una anàlisi sobre els canvis superficials i morfològics que pateix l'estructura del material en funció de la temperatura aplicada. Per tal de visualitzar els canvis mentre es produeixen, s'han efectuat experiments en temps real amb AFM durant l'escalfament de les mostres. Per a desenvolupar l'estudi s'han dipositat diverses capes P3HT:PCBM (1:1) sobre substrats ITO-vidre. Amb la intenció d'aconseguir capes amb característiques i propietats gairebé idèntiques, totes les capes s'han fabricat de forma consecutiva i amb les mateixes especificacions de processament. Els dipòsits de les capes s'han fet per *spin-coating* a 2500 rpm durant 90 segons, i els substrats s'han netejat amb ultrasons en acetona (20 min) i en isopropanol (20 min).

S'han mesurat amb AFM dos mostres diferents, i per tant, disposem de dos sèries de resultats per a un millor estudi. En la primera serie d'imatges dels experiments amb AFM que es mostren en la figura 4.13 hi podem observar certs canvis substancials durant el procés. Si observem la segona imatge (120 °C) respecte a la primera (70 °C), veurem que les petites irregularitats i inhomogeneïtats existents en la primera imatge, es veuen lleugerament reduïdes en la segona, obtenint una superfície més uniforme i homogènia, com podem observar també amb la comparació dels corresponents perfils de les imatges. Per altra banda, si observem

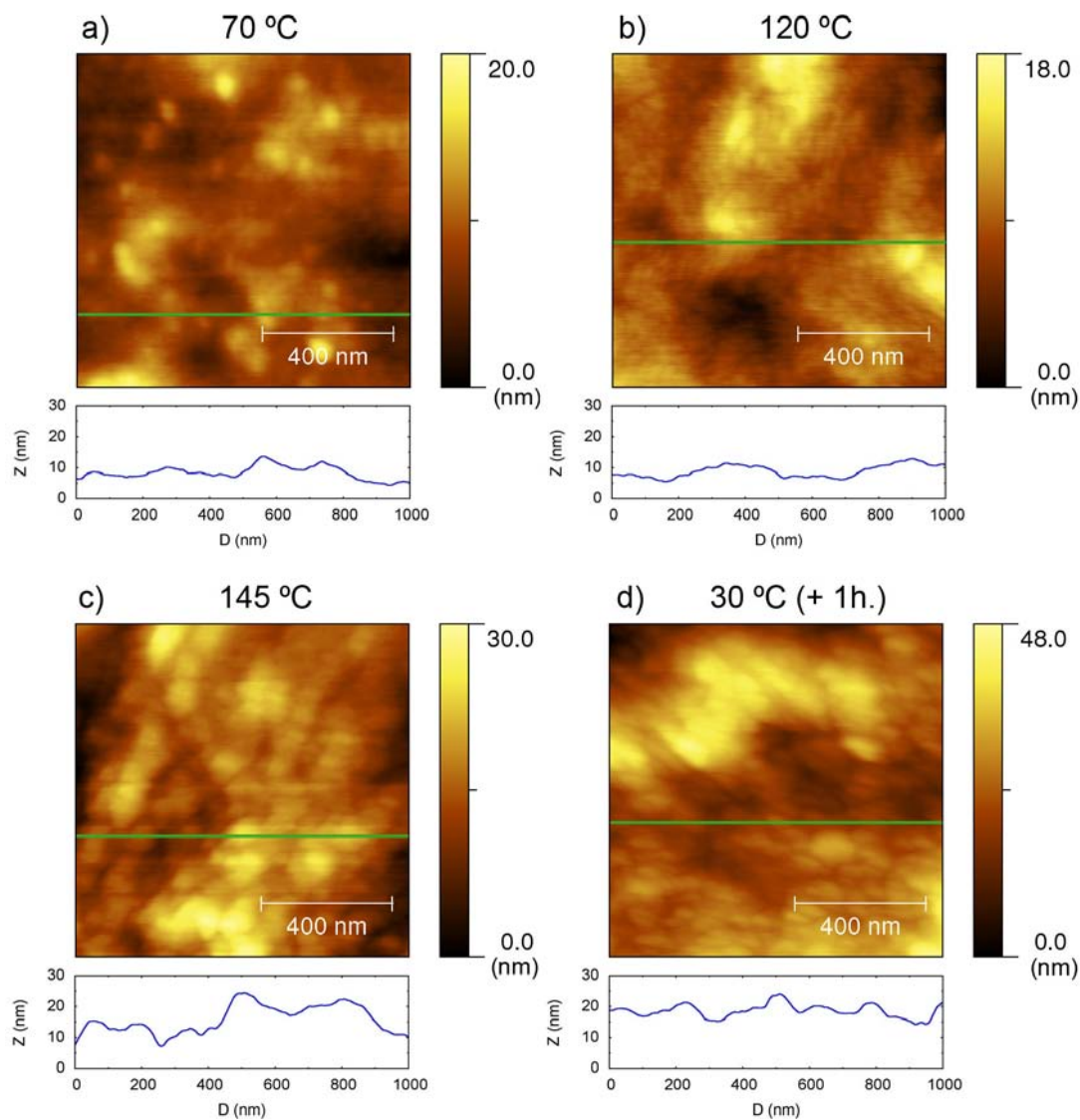


Figura 4.13: Imatges AFM corresponents a la primera sèrie de mesures *in-situ* en funció de la temperatura. L'àrea d'escaneig per a totes les imatges es la mateixa ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$). La imatge d) correspon a la mostra mesurada a temperatura ambient una hora després de ser escalfada.

la imatge c) (140 °C), podem veure de forma molt clara que els petits dominis anteriors s'agrupen en grups més grans donant lloc a dominis i estructures més grans i compactades.

Pel tipus de canvi estructural i per el valor de temperatura al que succeeix identificarem aquest canvi amb la cristal·lització del material. Aquest és el canvi més contundent que pateix el material durant tot el procés tèrmic, i si es controla el temps del tractament, precisament aquest és el canvi amb el que el material aconsegueix una estructura que millora de forma considerable el seu rendiment [22, 21]. Curts temps de recuit permeten l'agrupació de les cadenes de P3HT que promou un millor i més efectiu solapament dels orbitals $\pi - \pi^*$ [20], millorant així el transport de portadors de càrregues [23]. No obstant, llargs temps de recuit (<30 min) provoquen agregats de PCBM, els quals interfereixen en l'ordre molecular aconseguit per efecte de la cristal·lització del P3HT i redueixen de forma considerable les capacitats de transport del material [24]. Pel que fa al canvi morfològic previ a la cristal·lització que observem en la imatge b), pot tenir sentit identificar-lo amb la transició vítre del material. Aquest procés és present en qualsevol material plàstic i es defineix com una quasi transició de fase prèvia a la cristal·lització en què els enllaços moleculars perden rigidesa i les cadenes moleculars guanyen mobilitat.

Com ja hem comentat a l'inici de la secció, s'ha dut a terme un segon estudi en temps real amb AFM. L'objectiu ha estat confirmar els canvis observats en la primera sèrie d'experiments, i obtenir més punts de mesura per tal d'acotar més precisament les temperatures a les que els canvis tenen lloc.

Les imatges AFM obtingudes de la segona sèrie de mesures s'exposen en la figura 4.14, i si els comparem amb les imatges de la primera sèrie, identifiquem que el material pateix els mateixos dos canvis que hem observat anteriorment. Si comparem les imatges a), b) i c) de la figura 4.14, observem de forma clara que existeixen certs canvis superficials, i si observem les imatges e) i f), observem de forma clara la cristal·lització del P3HT.

Tot i la similitud en els canvis i en el comportament del material, existeix certa diferència pel que fa a les mides de les grans estructures allargades causades per el reordenament molecular durant la cristal·lització. No obstant, aquests són canvis que poden estar lligats als paràmetres i condicions d'escalfament. Diferències en el temps d'escalfament i en la velocitat d'increment de la temperatura, poden

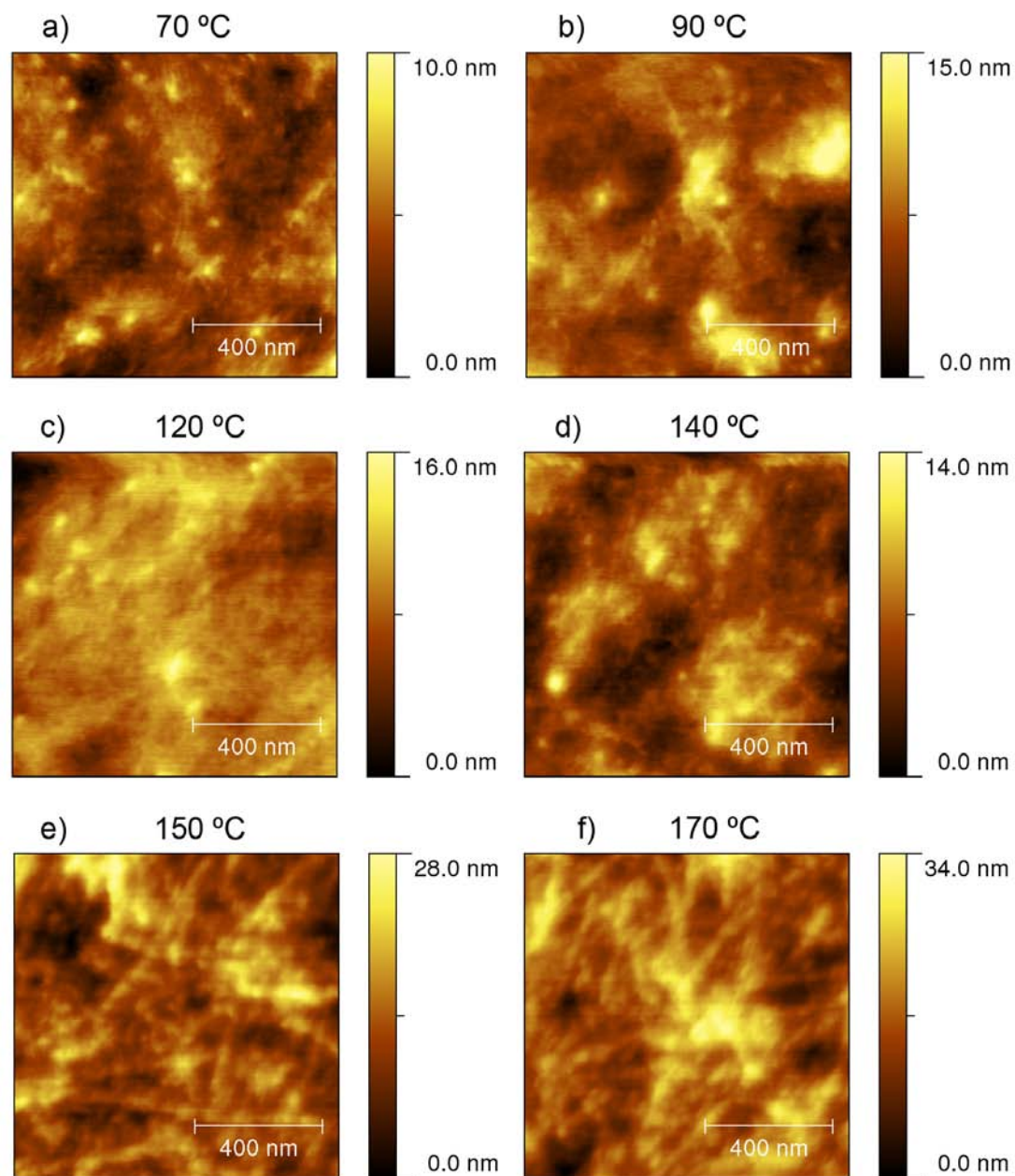


Figura 4.14: Imatges AFM corresponents a la segona sèrie de mesures *in-situ* en funció de la temperatura. L'àrea d'escaneig per a totes les imatges es també de $1\ \mu \times 1\ \mu\text{m}$, i de la mateixa forma que en la primera sèrie d'experiments no ha estat possible mantenir el mateix focus en les diferents mesures.

afectar significativament el procés de moviment molecular, donant lloc a petites variacions en les característiques morfològiques on en el valor de les temperatures en les que els canvis tenen lloc.

Tal com és habitual en totes les dades obtingudes amb AFM s'ha portat a terme una anàlisi de la rugositat R_{ms} de les capes. En la primera sèrie d'experiments s'ha considerat no tenir suficients punts en temperatura per a estudiar l'evolució de forma efectiva (només es disposa de tres punts), no obstant, es presentaran igualment els resultats a mode de comparació amb els punts obtinguts a partir de la segona sèrie de mesures. Els valors de rugositat de les capes es mostren en la figura 4.15. Si observem les dades, veiem de forma clara un augment substancial de rugositat a partir dels 120–140°C, que en acord amb els resultats observats en les imatges AFM, correspon a la cristal·lització del polímer. No obstant, els valors en rugositat són similars fins arribar als 120°C. Per tant, l'hipotètic primer canvi estructural que pateix el polímer al voltant dels 100°C sembla no tenir influència clara en la rugositat de la capa.

Tot i que les dades d'ambdós sèries d'experiments presenten el mateix comporta-

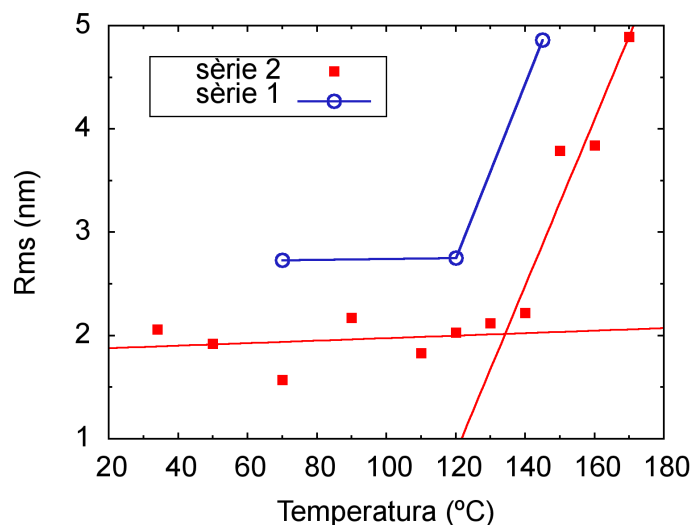


Figura 4.15: Gràfica que ens mostra la rugositat de les capes P3HT:PCBM en funció de la temperatura aplicada. Els punts representats corresponen a la rugositat calculada de les imatges AFM obtingudes en la segona sèrie de mesures *in-situ* amb temperatura, i per tant l'àrea superficial a partir de la que s'ha calculat la rugositat es de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

ment, també mostren un cert desfasament tant en l'eix 'x' (temperatura) com en l'eix 'y' (rugositat) que pot ser degut a diferents condicions d'escalfament. En les imatges AFM, hem vist que els dominis formats després de la cristal·lització són més gran en la primera sèrie de mesures, i que com indiquen les dades de la figura 4.15, es tradueix en un augment de la rugositat. Això és, temps d'escalfament més lent, permet un millor i més efectiu ordenament de les molècules, provocant dominis cristal·lins de P3HT més grans i per tant nivells de cristal·linitat més elevats i valors de rugositat més grans. Efectivament la mateixa hipòtesi es compleix en els valors de temperatura. Un ritme d'escalfament més lent, permet una millor transferència de calor i un més efectiu moviment i ordenament de les molècules que es tradueix en valors de temperatura més baixos en els que succeeixen els canvis (sèrie 1). Per altra banda, un ritme d'escalfament més ràpid, ofereix menys temps per al reordenament molecular i consegüentment, valors de temperatura més elevats en el que la transició de fase té lloc. Tant els valors de rugositat, com els valors en temperatura indiquen que la primera sèrie d'experiments ha patit un ritme d'escalfament més lent que la segona sèrie d'experiments.

Tant les imatges AFM com els valors en rugositat mostren de forma clara que el material pateix un canvi estructural al voltant dels 140°C com a conseqüència de la cristal·lització polimèrica, provocant un reordenament molecular i estructural que millora el solapament dels orbitals $\pi - \pi^*$ provocant un augment de la conducció de forats a través la fase donadora.

En referència al primer canvi que podríem relacionar amb la transició vitrea, no observem evidències clares en els valors de rugositat que ens permetin confirmar la seva existència. No obstant, les imatges AFM semblen mostrar de forma relativament clara alguns canvis en la topografia de les capes. Així doncs, serà necessari estudiar aquest aspecte amb altres tècniques per tal de conèixer més sobre el seu comportament.

4.4.2 Espectroscòpia Raman

Mentre l'AFM ens ha permès deduir certs canvis microestructurals durant el procés d'escalfament de materials P3HT:PCBM, l'estudi amb espectroscòpia Raman ens ha permès determinar si existeixen canvis en la cristal·linitat o en les característiques moleculars del material durant el seu escalfament. Els experiments ens

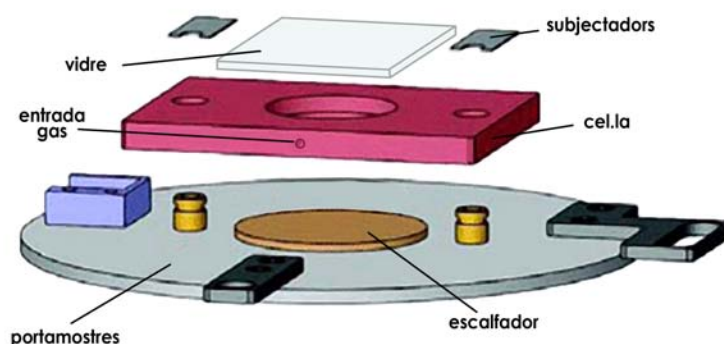


Figura 4.16: Esquema representatiu del muntatge de la cel·la de silicó que em fabricat per evitar la oxidació en els experiments amb Raman. En el dibuix observem l'orifici d'entrada del gas (la sortida es troba en la cara oposada). El portamostres és el que correspon a l'equip AFM.

han servit per complementar els resultats obtinguts amb AFM. L'objectiu concret de l'estudi és confirmar si el material pateix canvis morfològics importants en els mateixos intervals de temperatures que em determinat a partir dels resultats obtinguts amb AFM.

Per a portar a terme les mesures s'han utilitzat capes combinades orgàniques P3HT:PCBM amb proporció 1:3, que han estat dipositades per *spin-coating* sobre una capa de PEDOT:PSS, prèviament dipositada sobre un substrat ITO-vidre. El PEDOT:PSS emprat és el 'CLEVIOS P Al 4083' de 'H.C. Starck' i el seu dipòsit també s'ha efectuat per *spin-coating*. Els substrats van ser netejats en bany d'ultrasons en isopropanol (20 minuts) i en acetona (20 minuts). Posteriorment, i just abans del dipòsit de la precapa de PEDOT:PSS, també es van netejar en un forn UVO durant 15 minuts que ens ha permès eliminar els residus orgànics de la superfície, facilitant un millor dipòsit de la capa de PEDOT:PSS. La concentració de la solució P3HT:PCBM ha estat de 40 g/l, i un cop elaborada, s'ha deixat tota la nit en rotació per a una correcta i completa dissolució. Amb la intenció d'evitar l'oxidació de la mostra durant les mesures, hem fabricat un dispositiu que ens ha permès fer els experiments tenint lliure d'oxigen la superfície de la mostra. Es tracta d'una cel·la de silicó, que tal com observem en la figura 4.16, està provista de dos orificis laterals (entrada i sortida) per a disposar d'un

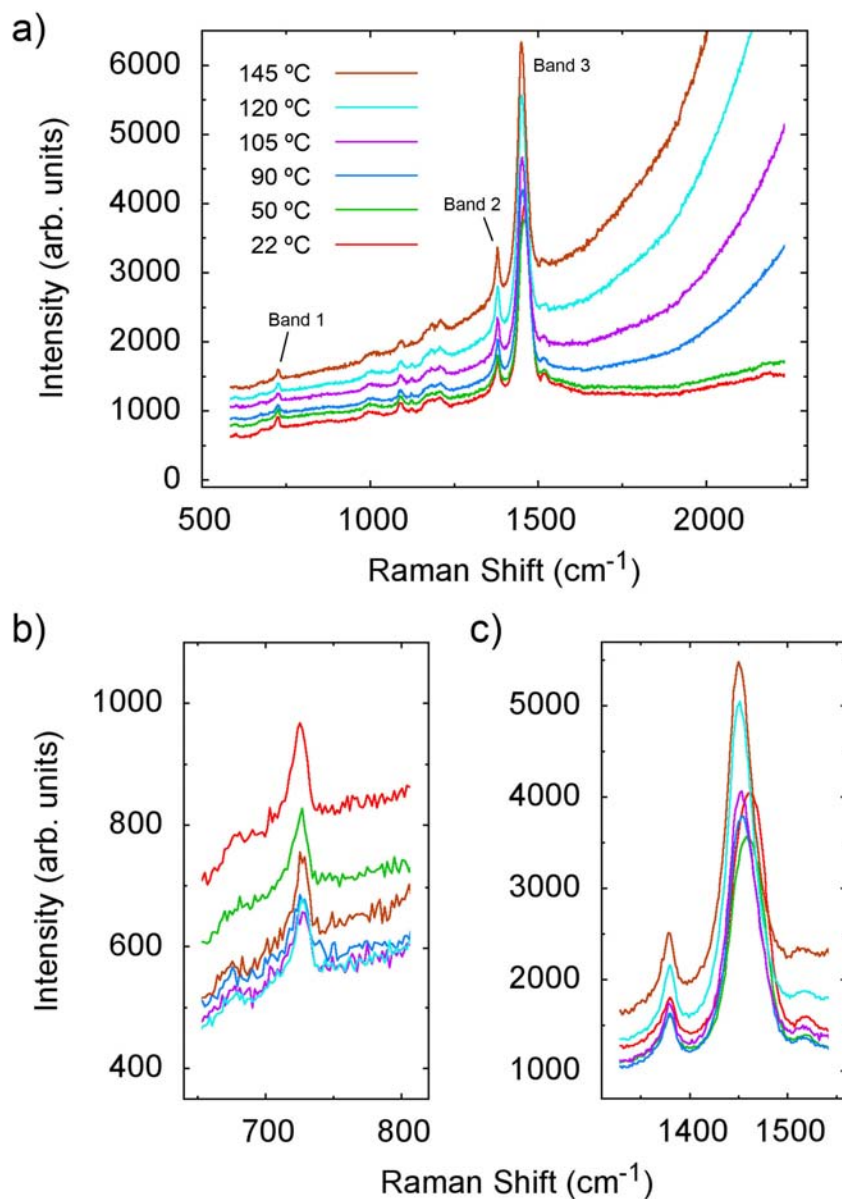


Figura 4.17: Espectre Raman obtingut durant l'escalfament. En a) observem l'espectre complet on tots els espectres han estat desplaçats consecutivament 200 unitats en l'eix y per a una millor visualització. En b) observem en detall el pic 1 i en c) observem els pics 2 i 3. En les imatges detallades, a diferencia de la imatge a), els espectres no han estat desplaçats en la direcció y.

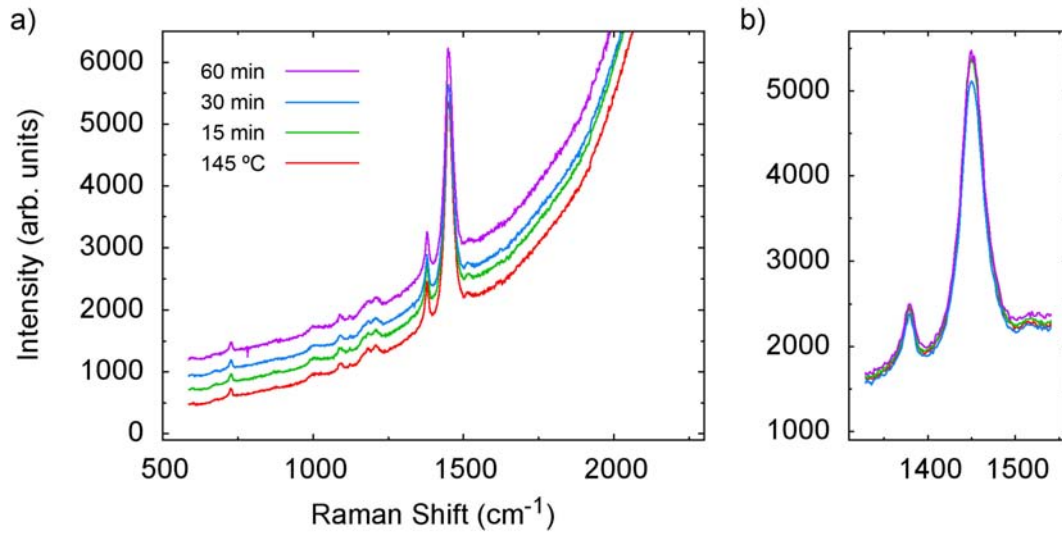


Figura 4.18: Espectre Raman obtingut durant el recuit de la mostra. En a) observem l'espectre sencer i en b) observem els pics 2 i 3 en detall. Igual que en la figura anterior (figura 4.17), en l'espectre complert a) hem aplicat un desplaçament consecutiu en direcció y per a una millor visualització de les dades. El detall b) els espectres no han estat desplaçats.

flux continu d'argó (Ar) dins de la cel·la. El dispositiu s'ha fabricat de tal forma que es pugui adaptar al portamostres del AFM, que també hem utilitzat per a fer les mesures amb Raman. Finalment per cobrir la part superior de la cel·la i obtenir una cavitat tancada, s'ha utilitzat una lamina de vidre borosilicat, que ens ha permès deixar passar el làser sense modificar les característiques del feix. L'excitació per a les mesures espectroscòpiques s'ha efectuat amb el làser verd ($\lambda=514$ nm) i l'escalfament de la mostra s'ha portat a terme utilitzant el mateix dispositiu que es va emprar per als experiments en temps real amb AFM i fixant el mateix ritme d'escalfament. Les dades experimentals per a cada temperatura s'han enregistrat 4 cops, i tots els espectres Raman que es mostren en la present secció representen la mitjana aritmètica d'aquests 4 enregistraments.

La figura 4.17 mostra l'espectre Raman obtingut durant l'escalfament fins a 145 °C, i en la imatge a) podem identificar els tres pics Raman característics d'aquest tipus de material [25, 26]. El pic 1, situat al voltant dels 715 cm^{-1} ,

correspon a la deformació dels enllaços C-S-C; el pic 2 (1380 cm^{-1}), correspon a la deformació dels enllaços C-C localitzats en les cadenes moleculars principals, mentre que el pic 3, localitzat aproximadament als 1450 cm^{-1} , es deu a la deformació dels dobles enllaços C=C. Si observem en detall la imatge c), veurem clarament que el pic 3 pateix un desplaçament a mesura que augmentem la temperatura. Contràriament, les bandes 1 i 2 no semblen patir desplaçaments significatius. Al mateix temps que hem observat cert desplaçament en el pic 3, també podem observar certa variació en la seva intensitat. Aquest cop però, la variació és present tant en el pic 3, com en els pics 1 i 2. Un cop arribats a la temperatura de recuit i observades certes variacions en les característiques dels espectres obtinguts durant l'escalfament, hem continuat prenent mesures per a estudiar si continuen existint canvis en funció del temps de recuit. Els resultats es mostren en la figura 4.18, i contràriament al observat durant l'escalfament, els espectres semblen indicar que no apareix cap canvi substancial ni en el desplaçament ni en la intensitat dels pics Raman.

Per tal de valorar numèricament aquests canvis, hem graficat en les figures 4.19 i 4.20 les dades més rellevants dels resultats obtinguts. Les gràfiques ens mostren la variació en el posicionament dels tres pics Raman característics, així com els canvis en la seva intensitat. Amb la intenció de poder eliminar el fons dels espectres i de disposar de dades més precises, s'han ajustat els pics Raman a una corba $f(x)$ que resulta de la combinació d'una recta $h(x)$ i d'una corba gaussiana $g(x)$. Per una banda tenim una recta que ens eliminarà el fons dels espectres. L'equació és del tipus:

$$h(x) = ax + b$$

on a és la pendent de la recta i b és el valor del desfasament. Per altra banda tenim una corba gaussiana que ens ajustarà a la banda Raman obtinguda. La corba és del tipus:

$$g(x) = ke^{-\frac{(x-x_0)^2}{2f^2}}$$

on k és el valor de la intensitat de la banda, x_0 és el valor en l'eix x del centre de la banda i f és el valor de l'amplada de la banda a mitja alçada. Així doncs, el nostre ajustament serà del tipus:

$$f(x) = h(x) + g(x)$$

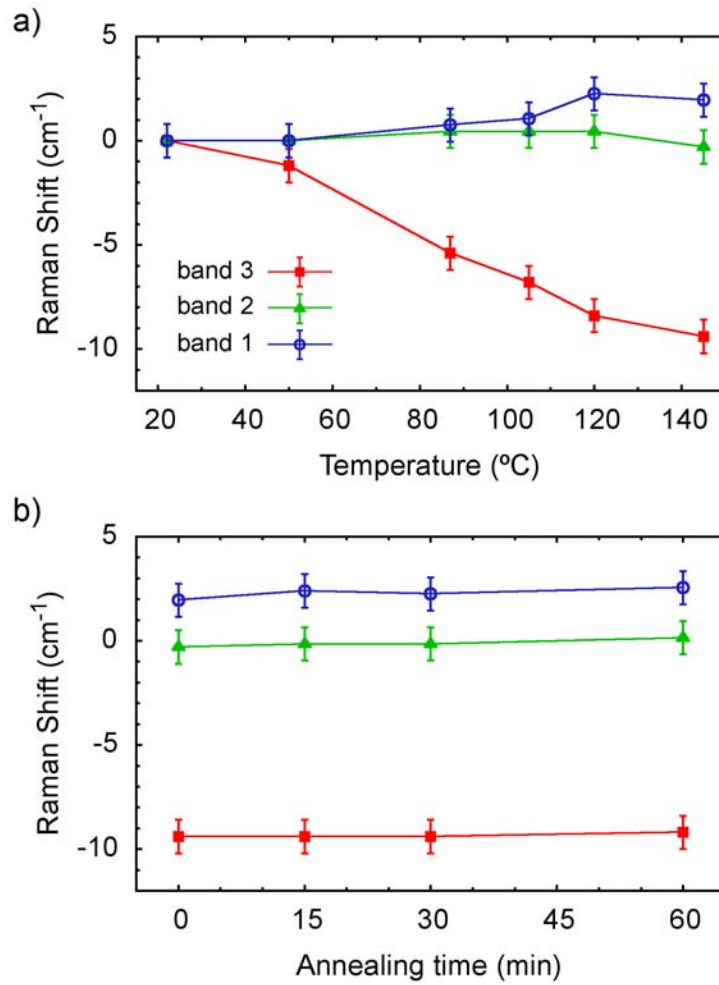


Figura 4.19: Gràfics que ens mostren canvis en el desplaçament dels pics en funció de la temperatura d'escalfament a) i en funció del temps de recuit a 145 °C b). L'eix y representa la variació en el valor del Raman shift respecte el valor inicial a temperatura ambient. ($\Delta X = X_x - X_o$).

La figura 4.19 ens mostra l'evolució del posicionament dels tres pics Raman en funció de la temperatura d'escalfament a) i en funció del temps de recuit b). Si ens fixem en la imatge a) veurem que, mentre els pics 1 i 2 no pateixen canvis importants en la seva posició durant l'escalfament, el posicionament del pic 3 pateix un clar i interessant canvi. A temperatura ambient (20 °C) el pic es situa als 1460 cm^{-1} i pateix un canvi important al voltant dels 90 °C, que la situa als 1455 cm^{-1} aproximadament. A partir d'aquest punt el posicionament

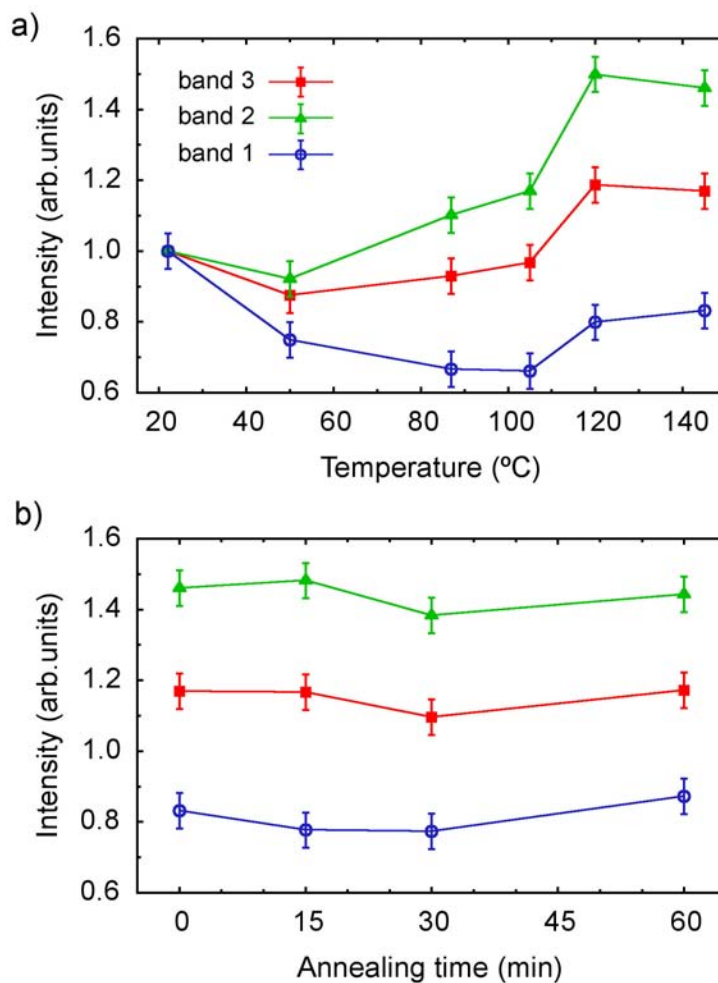


Figura 4.20: Gràfics que ens mostren canvis en la intensitat dels pics en funció de la temperatura d'escalfament a) i en funció del temps de recuit a 145 °C b). L'eix y correspon a l'increment de la intensitat normalitzat respecte al valor a temperatura ambient ($I = I_x/I_0$).

del pic 3 continua baixant progressivament fins als 1451 cm^{-1} , punt en el que arribem a la teòrica temperatura de cristal·lització ($\sim 140\text{ °C}$). Contràriament a l'etapa d'escalfament, en l'etapa de recuit cap dels tres pics pateix canvis en la seva posició. Sembla clar doncs, que les característiques dels enllaços no canvien durant el recuit del material, i que durant l'escalfament només els enllaços C=C pateixen canvis en les seves característiques.

La figura 4.20 ens mostra la variació en la intensitat dels pics en funció de la

temperatura d'escalfament a) i en funció del temps de recuit b). Igual que en el cas de la variació en el posicionament, cap dels tres pics Raman pateix canvis importants durant l'etapa de recuit. No obstant, és en el procés d'escalfament quan la intensitat dels pics pateix canvis significatius. Mentre que les variacions en intensitat semblen no mostrar una tendència clara abans dels 105 °C, si que podem observar un augment relativament constant (20 % aproximadament) en la intensitat dels tres pics Raman entre els 105 i els 120 °C. El que es pot deduir d'aquest augment comú de la intensitat dels pics Raman es que ens trobem davant d'un fenomen de transició de fase, que per la seva claredat i contundència podem identificar amb el fenomen de la cristallització. No obstant, els resultats ens mostren que aquest fenomen succeeix un 25 °C abans del que ens indiquen les dades obtingudes amb AFM. Continuant amb l'anàlisi del gràfic a) de la figura 4.20 observem que abans de la hipotètica cristallització, i en mutu acord amb els canvis observats en el posicionament del pic 3, el material també pateix diversos canvis que confirmarien la hipòtesi de la quasi transició de fase corresponent a la transició vítreia del material. Sembla clar doncs, que tant els resultats en Raman com els de AFM ens mostren el mateix comportament del material, no obstant, la temperatura a la que observem els fenòmens es substancialment diferent.

Alguns estudis [9, 27] mostren que la densitat del material canvia segons la distància a la que ens trobem de la superfície i que les temperatures a les que tenen lloc les transicions de fase poden variar segons el gruix i densitats de les capes primes. Les conclusions que presenten aquests estudis i la diferència en la concentració de les mostres mesurades en Raman i les mesurades en AFM (1:3 i 1:1 respectivament), poden ser les raons a l'existència d'aquest desplaçament en la temperatura d'aparició del canvis. Una altra teoria que agafa importància, és el fet que l'espectroscòpia Raman utilitza l'excitació làser per a mesurar. Aquesta característica intrínseca a la tècnica Raman, podria augmentar la temperatura local de la part de material a mesurar. D'aquesta manera, encara que el dispositiu controlador de calor ens indiqui un determinat valor de temperatura, la temperatura real pot ser superior per l'efecte local d'escalfament que provoca el feix làser. Cal apuntar, que el clar manteniment dels valors d'intensitat dels pics Raman durant el recuit de la capa, mostra clarament que no apareix cap fenomen d'oxidació en el material, demostrant la eficàcia del flux d'argó aplicat.

Una característica comú que observem en tots els espectres Raman mostrats en aquesta secció, és l'augment progressiu dels valors del senyal Raman quan ens situem a longituds d'ona superiors als 1500 cm^{-1} (just després del pic 3). Podem observar que aquest fenomen s'incrementa a mesura que augmentem la temperatura, i per tant, és molt probable que ens trobem davant un fenomen de fotoluminescència. Això és, a mesura que augmentem la temperatura, també augmentem l'energia de les molècules, i així afavorim que les molècules s'excitin amb més facilitat. Un cop les molècules estan excitades, aquestes poden tornar al seu estat fonamental, emetent novament radiació electromagnètica i donant lloc al fenomen de la fotoluminescència. Quan això succeeix els pics Raman queden coberts per la senyal d'aquest fenomen, fins i tot impeding la seva visualització i localització. Per a comprobar que efectivament ens trobem davant un fenomen de fotoluminescència em procedit a enregistrar nous espectres de la mateixa mostra durant el refredament del material. Com podem observar en la figura 4.21, i tal i com esperàvem, el fenomen disminueix a mesura que es redueix la temperatura aplicada, fins al punt de desaparèixer per complet un cop arribem a temperatura ambient. Si continuem amb l'anàlisi del espectre obtingut durant el refredament, veurem que la banda 3 queda fixada als 1451 cm^{-1} , és a dir, que el desplaçament que la banda ha patit durant l'escalfament no és reversible.

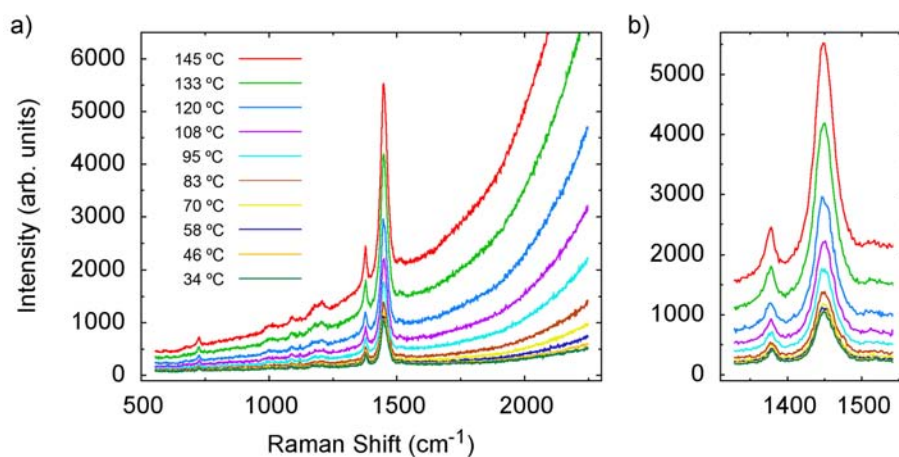


Figura 4.21: Espectres Raman mesurats en temps real a mesura que es refreda el material des de 145 °C fins a temperatura ambient (35 °C). S'observa la desaparició de l'efecte de fotoluminescència a mesura que decreix la temperatura.

Capítol 5

Conductivitat en sistemes P3HT:HDPE

Fins ara hem estudiat com la morfologia i microestructura que presenten els materials pot afectar al comportament de determinats processos com poden ser l'absorció de fotons, la creació i dissociació d'excitons, així com la creació de portadors de càrrega, els quals determinen en gran mesura la resposta del material. No, obstant, altres processos com el transport de portadors de carrega determinen de forma crítica l'eficiència final dels dispositius.

En el present capítol s'estudien a nivell nanomètric les característiques i propietats de transport de les capes primes. L'objectiu és poder entendre quin és el comportament conductor de certs sistemes semiconductors orgànics. L'estudi s'ha realitzat utilitzant conductimetria AFM o *Current Sensing-AFM*, que ens permet obtenir imatges de topografia i de conducció simultàniament. Al mateix temps, podem obtenir corbes $I - V$ en punts determinats de la superfície del material, per així poder estudiar quines són les diferències en la forma de conducció de diferents punts de les capes primes. En una primera secció del capítol s'estudien sistemes orgànics del tipus P3HT:HDPE, en els que la presència del polietilè d'alta densitat o *High Density Polyethylene* (HDPE) millora significativament la estabilitat ambiental del material. Posteriorment, en la segona secció del capítol es compararen diverses corbes $I - V$ extretes en diferents punts de les mostres.

5.1 Conductimetria amb AFM

Fins aquest punt del treball, tots els estudis realitzats s'han fet a partir de sistemes binaris orgànics donador:acceptor, bàsicament del tipus P3HT:PCBM. No obstant, estudis recents [28] mostren que la introducció d'una certa quantitat de HDPE, el sistema millora de forma molt significativa la seva estabilitat ambiental, proporcionant un sistema amb una resposta en aire significativament millor que altres sistemes binaris polímer-molècula lleugera. En contrast amb sistemes P3HT:PCBM, que sense ser encapsulats només mantenen les capacitats de transport durant 2 hores, els sistemes amb HDPE són capaços de mantenir-les fins a 4 mesos. Així doncs, serà molt interessant, estudiar de quina forma pot afectar en el comportament elèctric del material la presència d'un polímer aïllant.

Per a portar a terme l'estudi s'han estudiat sistemes P3HT:HDPE on el ja conegut P3HT es combina amb el polietilè d'alta densitat o *High Density Polyethylene* (HDPE)(figura 5.1. És important aclarir que el sistema P3HT:HDPE és purament experimental i no constitueix un sistema útil per a utilitzar en un dispositiu fotovoltaic real. En aquest cas el P3HT:HDPE és un sistema binari que constitueix la part donadora d'un hipotètic sistema ternari. Així, per a fer efectiu el sistema, s'hauria de combinar el P3HT:HDPE amb un material acceptor, donant lloc a un sistema ternari del tipus P3HT:HDPE:molècula lleugera. L'anàlisi s'ha realitzat a partir de tres mostres que han estat enviades des de Londres gràcies a la col·laboració entre el Dr. Mariano Campoy Quiles (ICMAB) i el *Imperial College London*. Es tracta de tres capes primes dipositades utilitzant la tècnica anomenada *Wire-Coating*. Una de les capes és P3HT pur i les altres dos capes restants tenen una proporció relativa dels components de 80% P3HT-20% HDPE (8:2) i 20% P3HT-80% HDPE (2:8).

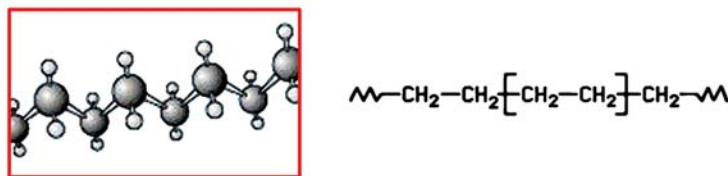


Figura 5.1: Esquema representatiu del HDPE i la seva estructura molecular.

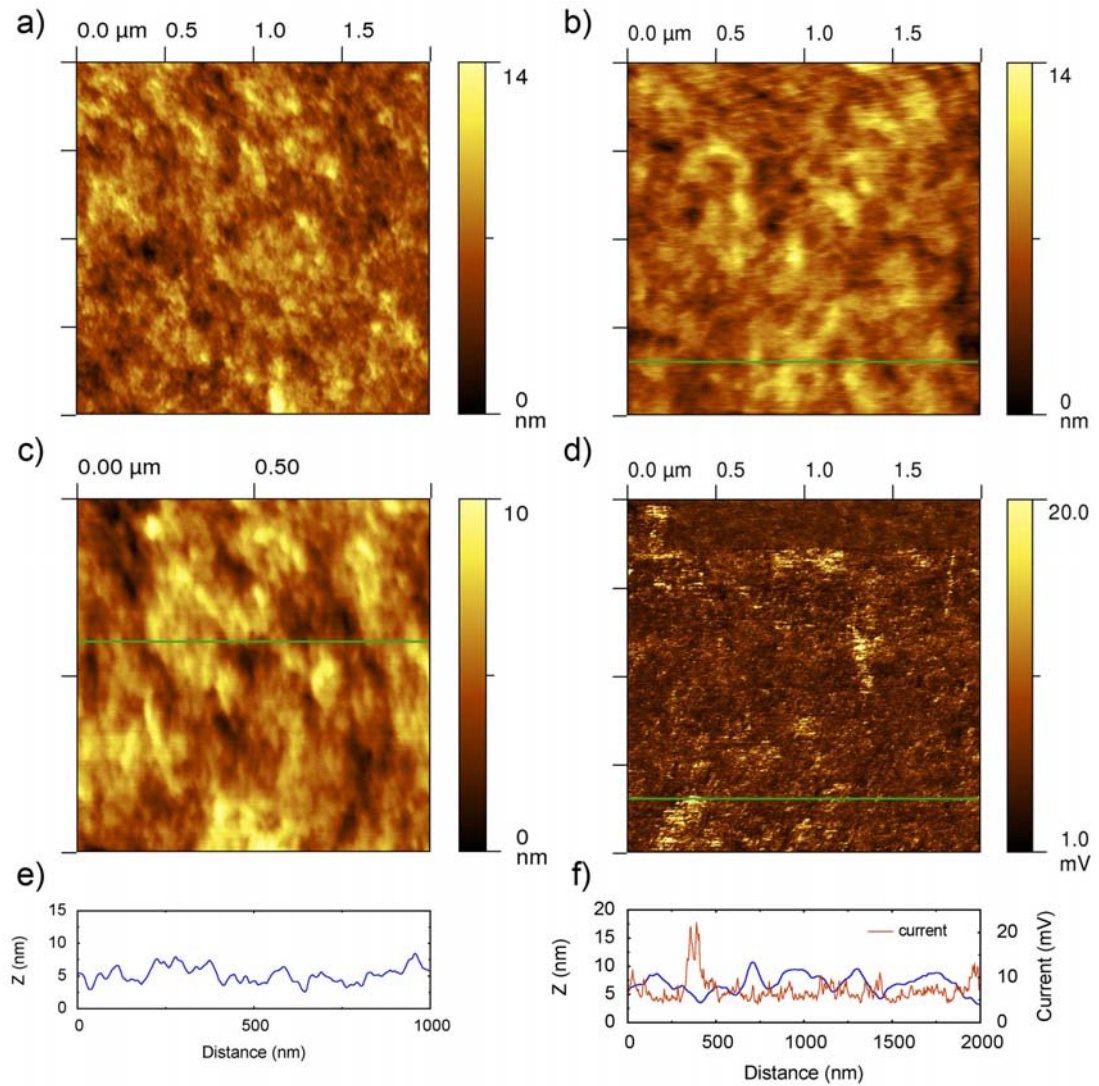


Figura 5.2: Imatges AFM i els corresponents perfils de la mostra 100% P3HT. Imatges de topografia en mode dinàmic a) i c), imatge de topografia en mode contacte b) i imatge de corrent en mode contacte d). Les imatges en mode contacte estan obtingudes simultàniament. Les àrees d'escaneig són $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ (a,b,d) i $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (c).

En primer lloc s'ha mesurat la capa de P3HT pur. Els resultats es mostren en la figura 5.2. Les imatges a) i c) corresponen a imatges AFM de topografia mesurades amb el mode d'operació dinàmic, mentre que les imatges b) i d) corresponen a imatges AFM de topografia i de corrent respectivament, mesurades amb

el mode d'operació en contacte. Recordem que les imatges AFM de conductivitat només es poden captar amb el mode d'operació en contacte i que podem obtenir simultaniament imatges de corrent i de topografia (veure secció 3.2). Sabent que els materials mesurats són força tous, per a obtenir bones mesures de conductimetria hem tingut que utilitzar valors de deflexió molt petits durant l'escaneig de la capa, fet que ens ha impedit obtenir al mateix temps bones imatges de topografia. Així doncs, paral·lelament a les mesures de conductimetria en mode contacte, s'han fet mesures en mode dinàmic per a l'obtenció de unes millors imatges de topografia.

Si observem les imatges a) i c) podem veure que, de forma similar a les imatges mostrades en la secció 4.2 també obtingudes a partir de mostres 100% P3HT, l'estructura de la capa formada per dominis en forma esfèrica presenta una regularitat i ordenament força elevat. Paral·lelament, i tal com era d'esperar per a una mostra pura [16], si observem la imatge d) podem veure capacitats de conducció més o menys constants en tota la superfície mesurada. La capa no presenta canvis importants, tot i que si estudiem les imatges amb precisió veiem que es poden apreciar algunes zones sensiblement més conductores que altres. Aquestes diferències són relativament petites i és difícil relacionar-les amb característiques estructurals i/o morfològiques de la capa.

Si analitzem les imatges de la figura 5.3 obtingudes a partir de la mostra amb proporció 8:2, apreciem canvis morfològics molt evidents en relació amb la mostra anterior (figura 5.2). Aquí es pot apreciar de forma molt clara la presència de dos fases. Una primera fase mostra agrupacions circulars d'un tamany aproximat de $0.5\text{--}1\ \mu\text{m}^2$, i una segona fase que presenta una morfologia en forma de fibres, es distribueix al voltant dels dominis circulars de la primera fase. Observant els perfils corresponents, es pot apreciar una diferència en altura de $\sim 50\text{ nm}$ entre fases, i observant les imatges de corrent, es pot identificar clarament diferències de comportament elèctric entre cadascuna de les fases. Per les diferències en la capacitat de conducció podem deduir que les àrees circulars corresponen a zones riques en P3HT. Per altra banda, les zones fibril·lars presenten valors de conducció menors i per tant, són zones riques en HDPE.

Si observem les imatges de la figura 5.4 corresponents a la mostra 2:8, veiem novament canvis significatius en les característiques superficials de les capes. En aquest cas, igual que en el cas anterior, s'observa l'existència de dos fases. No obstant, en aquest últim cas, els dominis de cadascuna de les fases són molt més

petits. Identifiquem novament la formació d'una fase en forma de fibres, i per sota d'aquesta, a uns ~ 20 nm de diferència en altura, es pot apreciar l'altra fase del material que s'agrupa en dominis amb formes circulars. Novament, en les imatges de corrent, es pot identificar una diferencia en la capacitat de conducció

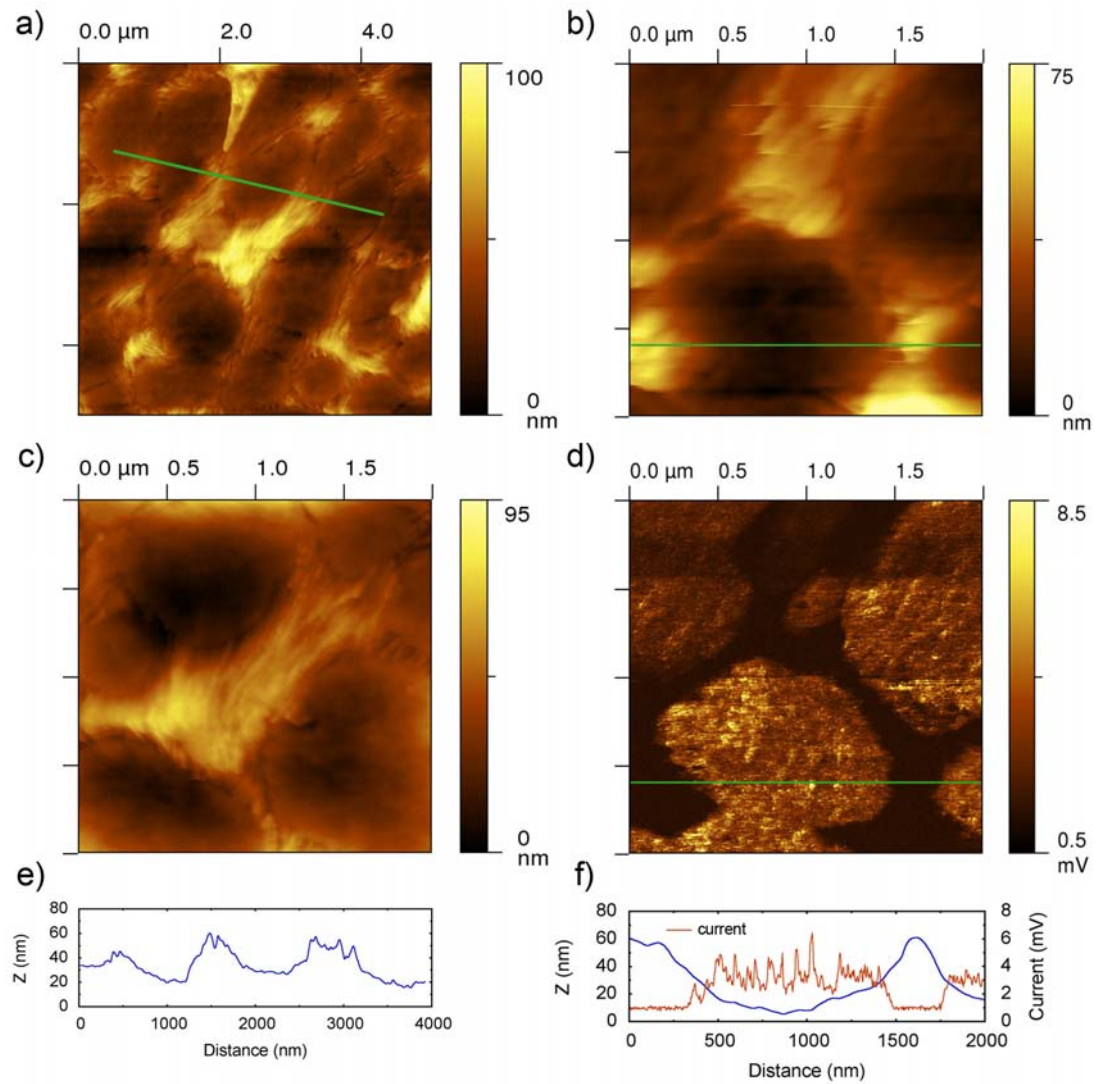


Figura 5.3: Imatges AFM i els corresponents perfils de la mostra 8:2. Imatges de topografia en mode dinàmic (a,c), imatge de topografia en mode contacte (b) i imatge de corrent en mode contacte (d). Les imatges en mode contacte estan obtingudes simultàniament. Les àrees d'escaneig són $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ (a) i $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ (b,c,d).

de cada fase, degut fonamentalment a la diferencia en la proporció de polímer semiconductor i de polímer aïllant entre les dos fases. No obstant, en aquest cas la diferencia de conductivitat entre fases no es tant gran. Mentre que en la mostra 8:2, la diferencia en la capacitat de conducció d'una fase respecte l'altra es situa al voltant dels ~ 4 mV, en la mostra 2:8 està al voltant dels ~ 1 mV.

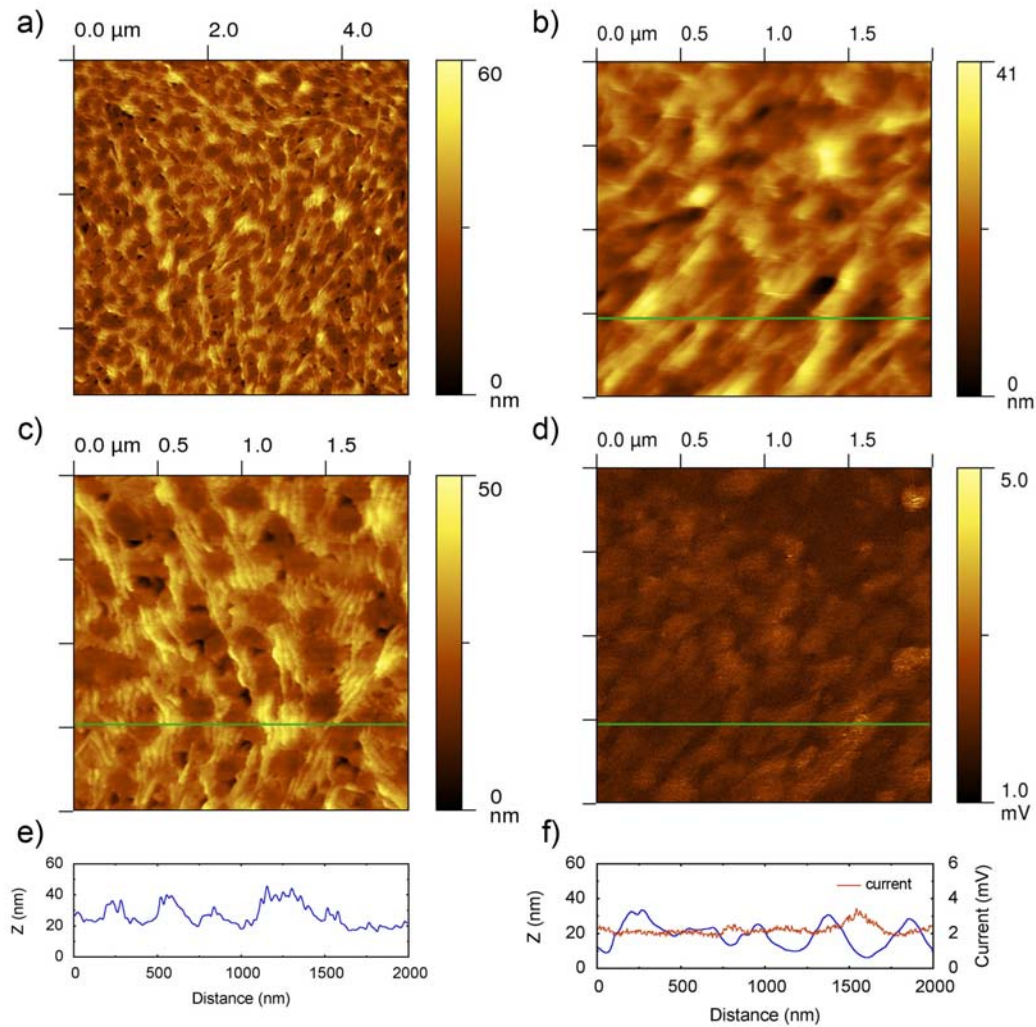


Figura 5.4: Imatges AFM i els corresponents perfils de la mostra 2:8. Imatges de topografia en mode dinàmic a) i c), imatge de topografia en mode contacte b) i imatge de corrent en mode contacte d). Les imatges en mode contacte estan obtingudes simultàniament. Les àrees d'escaneig són $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ (a) i $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ (b,c,d).

Degut a que la diferència d'altura entre fases és força gran i que la conductivitat d'un punt determinat depèn de la resistivitat de la capa que està relacionada amb el seu gruix, serà precís fer una estimació de la influència que té l'altura de la capa en els valors de conductivitat obtinguts. D'aquesta manera podrem descartar la hipòtesi que la diferència de conducció de cada fase és deu a la diferència de gruix entre elles i no a la diferència de conductivitats dels materials.

La llei d'Ohm ens diu que:

$$I = \frac{V}{R}$$

on I és la intensitat de corrent, V és la diferència de potencial aplicada i R és la resistència. Al mateix temps tenim que:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{s}$$

on ρ és la resistivitat del material, l és la longitud o altura entre els dos punts mesurats i s és la secció de material. De les dos equacions ens resulta:

$$I = \frac{V \cdot s}{\rho \cdot l}$$

Sabent que ρ , V i s són valors constants per a les dos fases del material, ens queda que:

$$I \propto \frac{1}{l}$$

és a dir, que la intensitat de corrent és inversament proporcional al gruix de la capa.

Tot i que no coneixem el gruix de la capa activa, podem afirmar que en cap cas disposarem de gruixos inferiors a 200 nm (possiblement siguin força majors). Sabent que la diferència d'altura entre les fases de la mostra 8:2 és de ~ 50 nm, la relació teòrica entre les intensitats de corrent de cada fase degudes solsament a l'efecte de la variació de gruix entre fases hauria de ser:

$$\frac{I_{1t}}{I_{2t}} = \frac{1/2}{1/2.5} = 1.25$$

No obstant, la relació real d'intensitats en la mostra 8:2 és:

$$\frac{I_{1r}}{I_{2r}} = \frac{4}{1} = 4$$

De la mateixa forma. Sabent que la diferència d'altura entre les fases de la mostra 2:8 és de ~ 20 nm, la relació teòrica entre les intensitats de corrent de cada fase degudes a la diferència de gruix hauria de ser:

$$\frac{I_{1t}}{I_{2t}} = \frac{1/2}{1/2.2} = 1.1$$

No obstant, la relació real d'intensitats en la mostra 2:8 és:

$$\frac{I_{1r}}{I_{2r}} = \frac{3}{2} = 1.5$$

Queda clar doncs, que les diferències entre la conductivitat de cada fase no són solsament degudes a la diferència d'altura, sinó que diferències en la seva estructura i/o morfologia provoquen capacitats de conducció diferents.

5.2 Corbes $I - V$

A continuació, analitzem el comportament elèctric local en diferents punts de la superfície de cada mostra. L'equip AFM ens permet posicionar la punta en un punt determinat de la superfície i variant la diferencia de potencial aplicat, ens permet extreure la corba $I - V$ de tal punt. D'aquesta manera podem estudiar la capacitat conductora de diferents punts en les diferents capes i diferenciar els valors de conductivitat que mostren. Les corbes $I - V$ més representatives de les corbes obtingudes s'exposen en la figura 5.5, i l'esquema representatiu de les localitzacions dels sis punts en els que hem obtingut les corbes es representa en la figura 5.6. Les imatges a) i b) ens mostren dos corbes $I - V$ de la capa 100% P3HT. En a) observem la corba estreta d'un dels punts més conductors de la superfície analitzada i en b) observem la corba d'un dels punts menys conductors. Tal i com era d'esperar les dos corbes tenen trets representatius d'una corba característica d'un díode, i tot i que els seus valors són lleugerament diferents entre elles, les dos corbes són similars en quant a comportament ja que es tracta d'una capa composta per un component pur. Per altra banda, si observem les corbes c) i d), veurem que les diferències entre elles són molt més significatives. La corba c) mesurada en la zona rica en P3HT, mostra un comportament similar a les dos corbes anteriors a) i b). No obstant, la corba d) corresponent a la zona rica en HDPE, mostra un comportament radicalment diferent. El material en aquest punt deixa de comportar-se com un díode i passa a comportar-se com un

aïllant. Tot i així, el material presenta resposta elèctrica en el punt de màxim potencial aplicat, probablement per la presència de certa quantitat de P3HT tot i trobar-nos posicionats en la fase rica en HDPE. Si continuem amb l'anàlisi de les corbes e) i f) corresponents a la mostra 2:8, veurem que el comportament de les dos corbes és similar al comportament de les corbes anteriors c) i d). La corba e) continua mostrant un comportament característic d'un díode, mentre

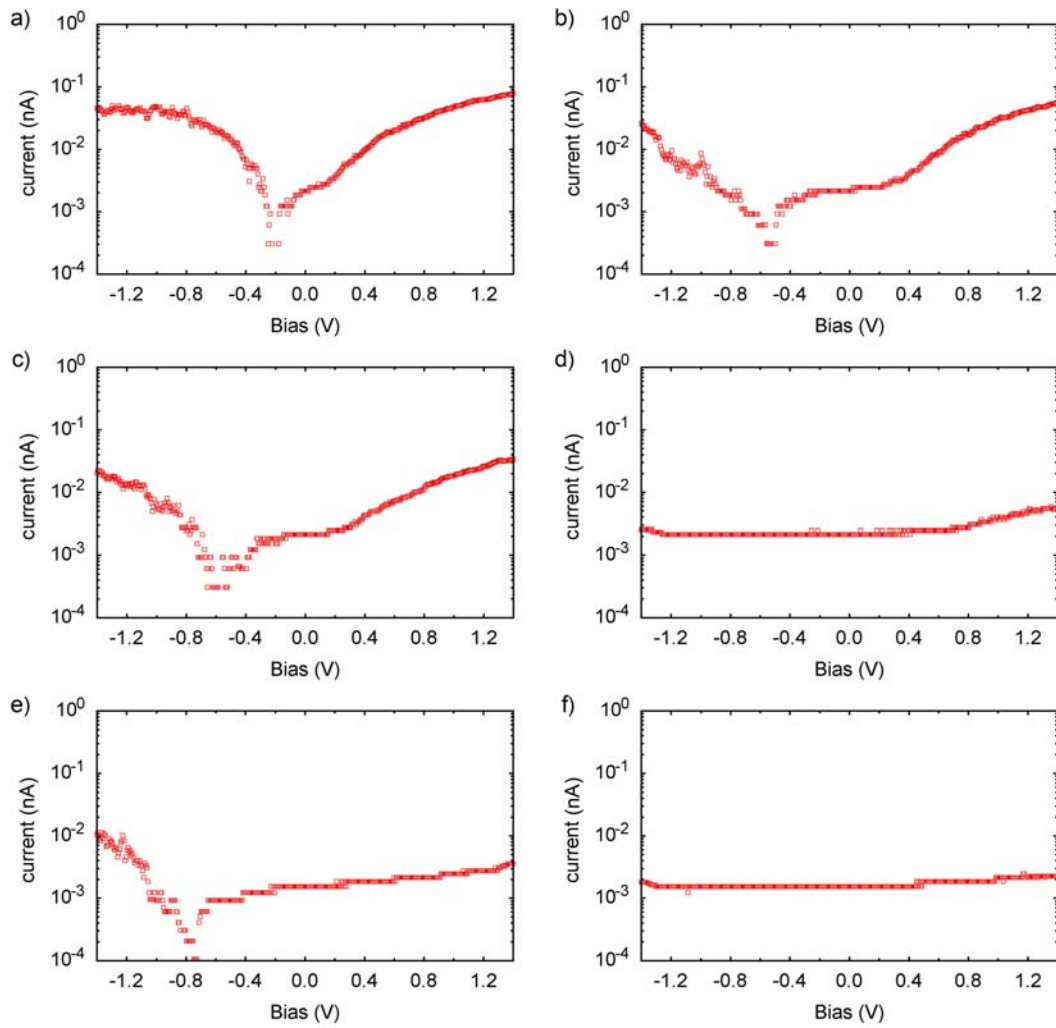


Figura 5.5: Corbes $I - V$ més representatives dels tres tipus de mostres que ens mostren el comportament elèctric del material. La correlació entre els punts utilitzats per a calcular les corbes es pot observar de forma esquemàtica en la figura 5.6.

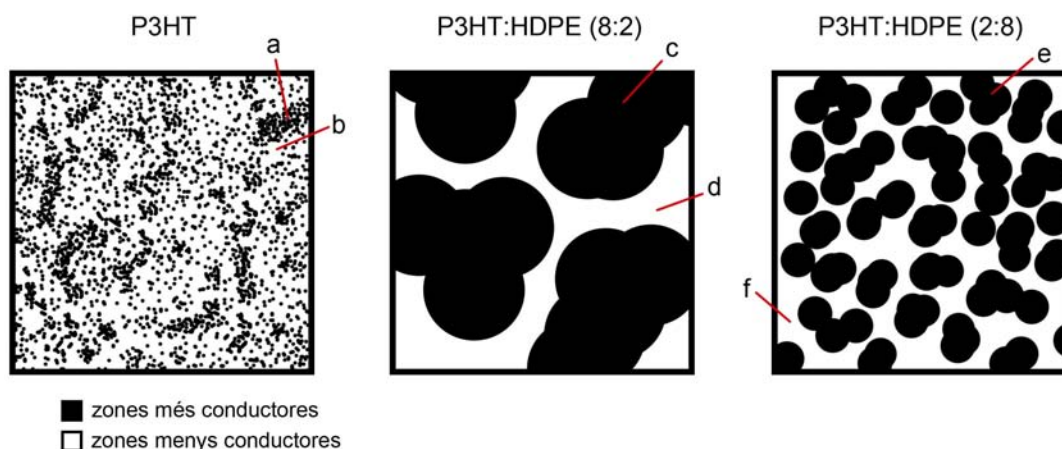


Figura 5.6: Esquemes representatius dels tres tipus de morfologies que hem pogut deduir a partir de les imatges en AFM. Els punts a), b), c), d), e) i f) representen les localitzacions utilitzades per a calcular les corbes $I - V$ exposades en la figura 5.5. Les zones negres representen les zones més conductores, mentre que les zones blanques representen les zones menys conductores.

que la corba f) mostra un comportament característic d'un material aïllant. No obstant, tot i que en aquest cas els comportament de les corbes és similars, les diferències recauen en els valors que presenta cada corba. Com que en aquest cas la part rica en P3HT té menys quantitat d'aquest material, la corba presentarà característiques semiconductores menys destacades. Per altra banda, com que la part rica en HDPE és més rica en aquest component, la corba en aquest punt presentarà característiques aïllants més destacades. Si analitzem les tres mostres en conjunt i estudiem els màxims valors en conducció que presenten cada una de les capes, obtenim el gràfic de la figura 5.7. Observant els tres conjunts de valors, i tal i com era d'esperar, veurem que a més presència de P3HT, més alts són els valors de conducció. La característica veritablement sorprenent recau en el reduït rang en que disminueix la conductivitat, com a conseqüència del augment de HDPE en la composició del material. Mentre que la diferència habitual entre la conductivitat d'un semiconductor i la d'un aïllant es situa al voltant dels 8 o 10 ordres de magnitud, els valors de la figura 5.7 ens mostren que afegint fins el 80% en pes de material aïllant, la conductivitat es redueix solament en 2 ordres de magnitud respecte a la obtinguda per al 100% de P3HT. Per a quantificar

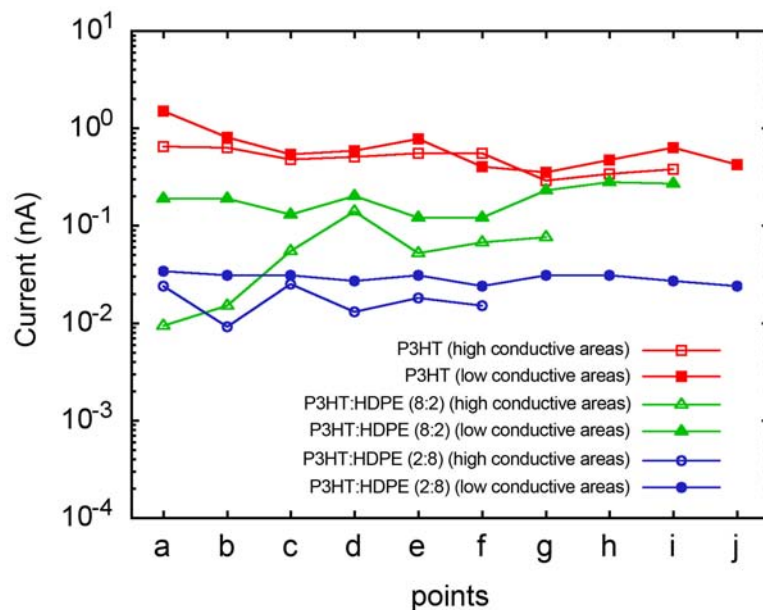


Figura 5.7: Màxims valors de conductivitat calculats en varis punts dels tres tipus de mostres. En vermell (■,□) es representen els valors obtinguts per a la mostra 100% P3HT, en verd (▲,△) els valors obtinguts per a la mostra 8:2 i en blau (●,○) els valors obtinguts per a la mostra 2:8.

aquest aspecte, hem calculat la conductivitat que mostra cada material a partir de les dades de conducció obtingudes a partir de les corbes $I - V$.

La llei d'Ohm ens diu que:

$$R = \frac{V}{I}$$

sabent que V és la diferència de potencial aplicat i que I és la intensitat de corrent, obtenim el valor de la resistència R . També tenim que:

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

sabent que A és la secció de material que transporta corrent i que es relaciona amb el diàmetre de la punta del AFM, i que l és el gruix de la capa activa, obtenim el valor de la resistivitat ρ . Ara només falta calcular la conductivitat σ amb:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Assumint que el voltage aplicat V és 1 V, que el gruix de la capa activa l és 150–200 nm i que la secció de transport A s'ha calculat a partir del diàmetre de la

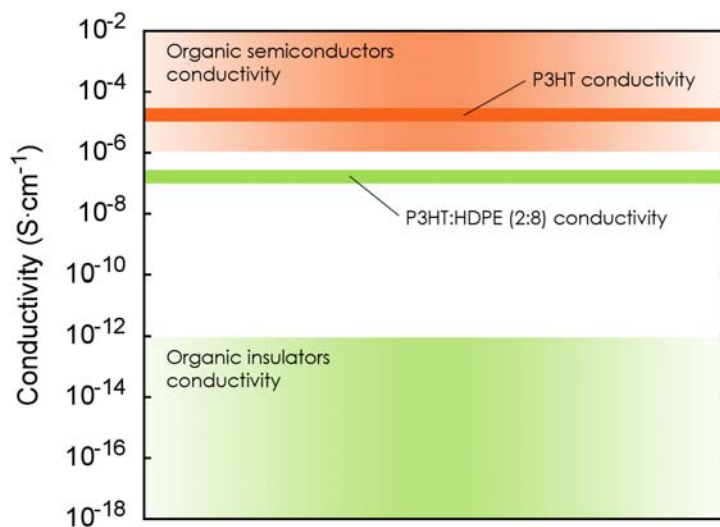


Figura 5.8: Comparació de les conductivitats obtingudes per al P3HT i per al P3HT:HDPE respecte al rang de conductivitats característiques de materials orgànics.

punta (20–30 nm aproximadament), les conductivitats del material resultants es mostren esquemàticament en la figura 5.8. Mentre que la conductivitat del P3HT es situa dins el rang de materials semiconductors orgànics, les conductivitats obtingudes per a la mostra P3HT:HDPE (2:8) estan molt per sobre (5-6 ordres de magnitud) a les conductivitats característiques de materials aïllants orgànics.

Els resultats obtinguts demostren que la combinació de certs materials aïllants amb els que s'aconsegueix un augment considerable de l'estabilitat ambiental dels dispositius, no comporten una pèrdua significativa en la conducció del materials. Els resultats obren les portes a la utilització de sistemes ternaris per aconseguir combinacions de les millors propietats que pot oferir cada material. Així doncs, nous estudis són necessaris per a l'obtenció de nous resultats. Tant estudis amb conductimetria AFM en sistemes ternaris, com estudiar la possibilitat d'utilitzar altres materials aïllants, serien molt interessants per a aconseguir nous progressos en aquest camp i aplicacions.

Capítol 6

Avaluació ambiental i econòmica

En l'actualitat la major part del mercat fotovoltaic està dominat per cel·les basades en silici. No obstant, l'alternativa d'utilitzar materials polimèrics per aquest tipus d'aplicacions és cada cop més propera. En el camp dels dispositius fotovoltaics són molts els avantatges que presenten els materials orgànics en front als inorgànics. Entre ells destaquen la possibilitat de produir dispositius flexibles i/o semitransparents, el baix cost de fabricació o el menor impacte ambiental si els comparem amb el silici. No obstant, la baixa eficiència dels dispositius i el seu reduït temps de vida impedeix que es converteixin en una alternativa econòmicament competitiva.

En el present capítol s'ha desenvolupat una avaluació dels impactes ambientals i dels costos de sistemes fotovoltaics basats en materials polimèrics. Com que aquesta és una tecnologia emergent i que encara es troba en etapa experimental, és difícil obtenir dades que permetin desenvolupar un estudi ambiental i econòmic precís. Per aquest motiu són pocs els estudis que s'han publicat al respecte, i aquests es basen en aproximacions i estimacions a mode comparatiu amb el principal objectiu de valorar el potencial d'aquests materials en front als materials inorgànics actualment utilitzats.

6.1 Impacte ambiental

L'avaluació de l'impacte ambiental s'ha desenvolupat a partir d'un recent estudi [29] que presenta l'anàlisi del cicle de vida de sistemes fotovoltaics orgànics amb

	eficiència (%)	àrea superficial (cm^2/W_p)
Sistema fotovoltaic polimèric	5.0	200
Sistema fotovoltaic silici	13.2	76

Taula 6.1: Estimació del àrea de panell fotovoltaic necessari per produir 1 W_p .

l'objectiu de comparar el seu impacte ambiental en front a sistemes inorgànics. El procés d'anàlisi s'ha limitat únicament en considerar la fase de producció dels sistemes fotovoltaics. Així doncs, s'ha exclòs tant la fase d'utilització, com la fase de tractament de residus. La fase d'utilització és la mateixa per als diferents sistemes fotovoltaics, i per tant no té efecte a mode comparatiu. Per altra banda, per tractar-se de sistemes poc desenvolupats, no existeixen encara processos de tractament de residus d'aquest tipus de sistemes, i consegüentment no es disposa d'informació vàlida per a valorar aquest aspecte. Les categories d'impacte ambiental que s'han tingut en consideració són: ús d'energies no renovables o *non renewable energy use* (NREU), contribució al l'escalfament global o *global warming potential* (GWP), destrucció de la capa d'ozó, formació d'oxidants fotoquímics i l'acidificació. La unitat funcional de l'estudi s'ha definit com: 'l'energia produïda durant 25 anys per sistemes fotovoltaics amb 1 watt de capacitat màxima o 1 *watt-peak* (1 W_p)'. Les eficiències de sistemes orgànics i inorgànics difereixen de forma significativa, per tant serà important fer una estimació de l'àrea fotovoltaica necessària per a produir 1 W_p . Els resultats es presenten en la taula 6.1.

Anàlisi d'inventari

El procés de producció de sistemes fotovoltaics usualment se separa en dos fases o conjunts:

- balanç del mòdul o *balance of module* (BOM)
- balanç del sistema o *balance of system* (BOS)

El BOM engloba tant la producció, tractament i processament dels materials, com la maquinària utilitzada per a la producció dels mòduls fotovoltaics. El BOS engloba tots els aspectes relacionats amb la posta a punt i instal·lació de sistemes

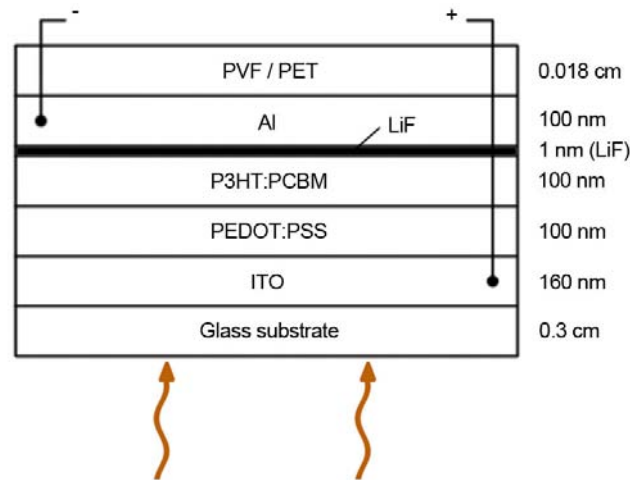


Figura 6.1: Figura que ens mostra totes les capes que componen una cel·la solar polimèrica en substrat de vidre.

fotovoltaics. En aquest capítol entendrem per mòdul fotovoltaic el conjunt de capes polimèriques actives encarregades de transformar l'energia solar en energia elèctrica, així com també els elèctrodes i les capes que s'utilitzen per al seu encapsulament. Per altra banda, entendrem per sistema fotovoltaic el conjunt de mòduls interconnectats entre ells i que produeixen corrent elèctric preparat per a ús extern. Per a la fabricació de cel·les solars polimèriques són necessàries fonamentalment dos tipus de tècniques de procesament. Una és l'evaporació en buit, utilitzada per créixer els contactes metàl·lics. L'altra és el recobriment per dipòsit o impressió, utilitzada per a dipositar les diferents capes polimèriques. Dins aquest últim tipus de tècniques hi podem trobar diferents exemples: recobriment per rotació o *spin coating*, recobriment per paleta o *doctor blading*, impressió per serigrafia o *screen printing*, impressió per injecció de tinta o *inkjet printing*). Els materials utilitzats per al dipòsit de les diferents capes que formen un mòdul fotovoltaic són molt diversos. No obstant, tal i com ens mostra la figura 6.1, per al model en que s'ha basat el present estudi, s'han utilitzat els materials més comunament utilitzats per a la fabricació d'aquest tipus de dispositius. La figura 6.2 ens mostra el diagrama de fluxes de la fabricació d'un sistema fotovoltaic polimèric basat en mòduls sobre substrat de vidre. Les seves etapes es descriuen a continuació. En primer lloc, el vidre es recobreix per una capa de ITO que poste-

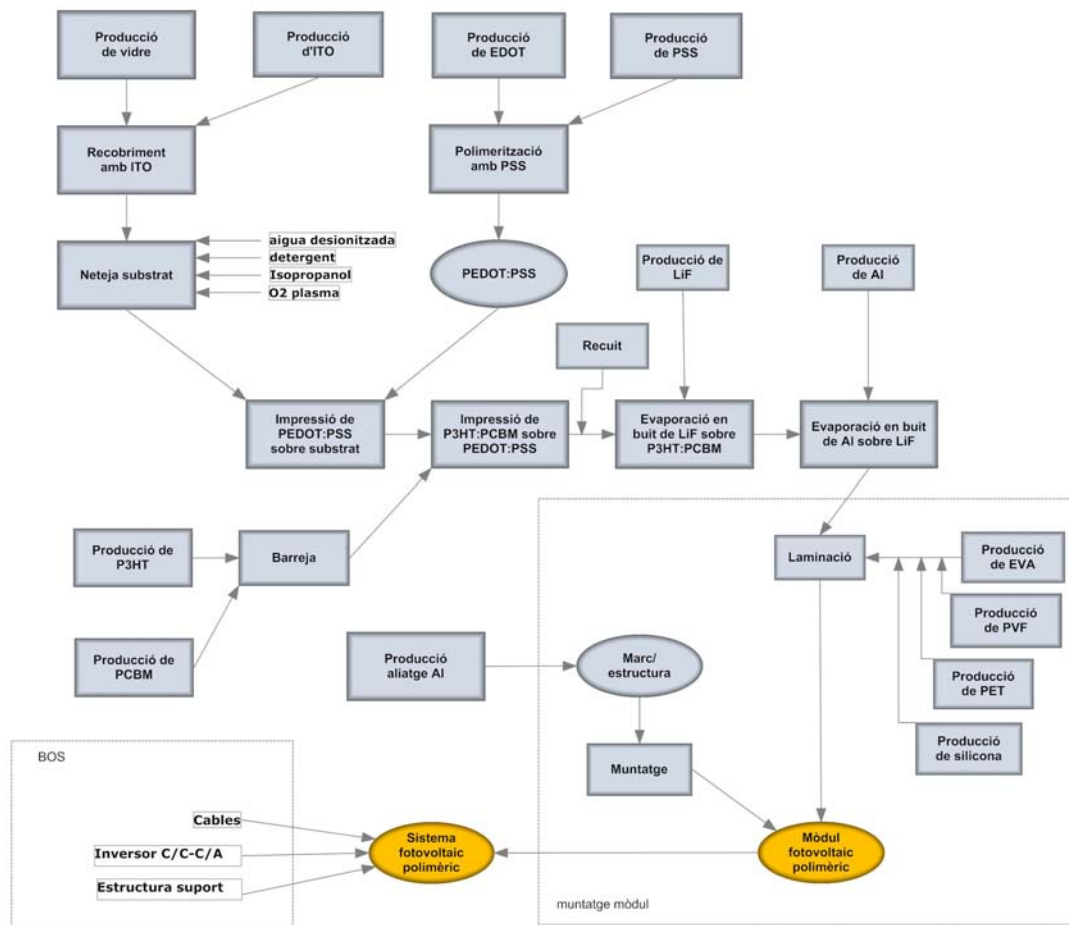


Figura 6.2: Diagrama de fluxes de la fabricació i muntatge d'un sistema solar polimèric.

riorment es neteja en bany d'ultrasons utilitzant detergent. Tot seguit es tracta el substrat amb aigua desionitzada, isopropanol i plasma O₂ per procedir al dipòsit de PEDOT:PSS que s'efectua per *inkjet printing*. A continuació, es disposa la barreja de P3HT:PCBM també per *inkjet printing* i, posteriorment, el dispositiu s'escalfa a 150°C durant 3 minuts sota atmosfera d'argó (Ar). Un cop recuit el sistema, una capa de fluorur de liti o *lithium fluoride* (LiF) s'evapora sobre la capa activa P3HT:PCBM i posteriorment una capa d'alumini s'evapora sobre el LiF. Per a encapsular la cel·la i obtenir el mòdul fotovoltaic acabat, es recobreix el dispositiu amb una làmina de tereftalat de polietilè o *polyethylene terephthala-*

Procés/Material	Detalls
Producció Vidre	
Producció ITO	
Dipòsit ITO	<i>Sputtering</i>
Neteja substrats	Aigua, detergent, isopropanol, plasma O_2
Producció PEDOT:PSS	condensació, polimerització
Producció P3HT	
Producció PCBM	
Impressió per injecció de tinta	
Recuit o <i>annealing</i>	
Producció LiF	
Producció Al	
Evaporació en buit	
Laminació	PVF, PET i silicona
Enmarcació	Alumini
BOS	cables, inversor, posada a punt

Taula 6.2: Principals processos de la fabricació de sistemes fotovoltaics orgànics.

te (PET) i fluorur de polivinil o *polyvinyl fluoride* (PVF) enganxades amb etilè acetat de vinil o *ethylene vinyl acetate* (EVA). Finalment, el mòdul es munta en un marc o estructura d'alumini. Arribats en aquest punt, només falta la posada a punt del sistema. Durant aquest últim procés s'hauran de connectar els mòduls que formaran el sistema fotovoltaic així com un dispositiu inversor per a transformar el corrent continu en corrent altern. Un cop definit el diagrama de fluxes, hem enumerat en la taula 6.2 les diverses fases que determinen el procés de fabricació d'un sistema fotovoltaic orgànic i amb l'utilització del programa informàtic SimaPo7, s'han calculat els impactes ambientals que se'n generen. En primer lloc es presenten els valors d'impacte ambiental determinats per un sistema polimèric en substrat de vidre, i aquests es comparen amb els impactes determinats per un sistema fotovoltaic basat en silici policristal·lí, el qual és un dels sistemes fotovoltaics inorgànics més utilitzats. Pel fet que el temps de vida de sistemes polimèrics es troba molt per sota dels 25 anys que defineixen la unitat funcional de l'estudi, s'ha calculat únicament l'impacte ambiental per 1 W_p . D'aquesta manera, hem

Categoria d'impacte	sistema polimèric	sistema silici	temps de vida
NREU (MJ)	16.1	29.8	13
GWP ($g CO_2$)	819	1559	13
Esgotament capa ozó ($g CFC$)	$46.8 \cdot 10^{-6}$	$131 \cdot 10^{-6}$	9
Oxidants fotoquímics ($g eté$)	0.274	0.343	20
Acidificació ($g SO_2$)	5.80	6.63	17

Taula 6.3: Resultats de les quantitats d'impacte generats per la fabricació de sistemes que generen 1 W_p .

pogut fer una estimació del temps de vida mínim que han de presentar els sistemes fotovoltaics polimèrics per igualar l'impacte ambiental presentat per sistemes inorgànics. Els resultats es detallen en la taula 6.3 i ens mostren que els impactes ambientals produïts per 1 W_p generat a partir d'un sistema solar polimèric són menors que els provocats per el sistema de silici semicristal·lí. No obstant, com a conseqüència del reduït temps de vida dels dispositius orgànics, es necessitarien més cèl·lules solars per arribar a la mateixa energia generada per un sistema de silici durant 25 anys, incrementant significativament l'impacte ambiental total. El mínim temps de vida que haurien de tenir els dispositius polimèrics per igualar l'impacte provocat per sistemes basats en silici es mostra en la columna dreta de la taula 6.3 i es defineix com:

$$Temps de vida = \frac{impacte\ 1\ W_p\ dispositiu\ polimèric}{impacte\ 1\ W_p\ dispositiu\ silici} \cdot 25$$

Els resultats indiquen, que per igualar l'impacte generat per un dispositiu basat en silici, el mínim temps de vida per a dispositius fotovoltaics polimèrics és de 10-20 anys en funció de la categoria d'impacte que estiguem analitzant. A mode comparatiu, l'estudi també ha estimat les dades d'impacte ambiental de dispositius polimèrics flexibles, és a dir, substituint el substrat de vidre per un substrat de PET. Els resultats mostren valors molt prometedors, reduint de forma molt considerable els resultats obtinguts de dispositius basats amb silici. Exceptuant la formació d'oxidants fotoquímics, totes les altres formes d'impacte ambiental són molt més reduïdes. L'explicació de l'increment en aquest tipus d'impacte es

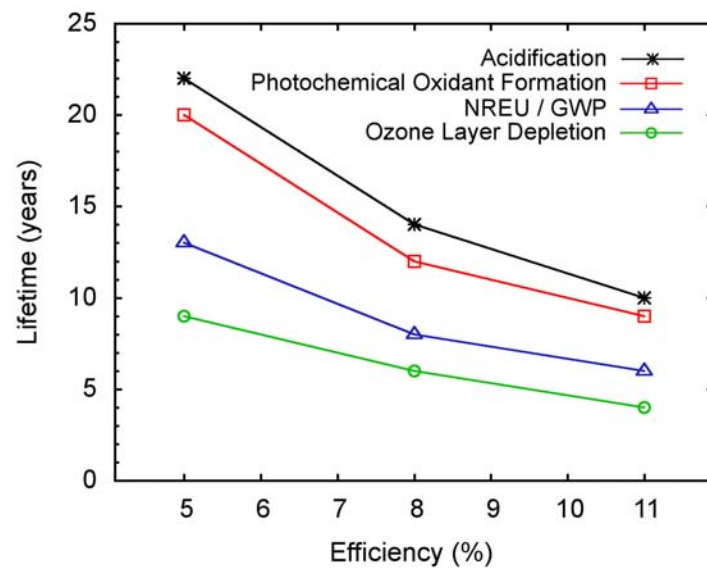


Figura 6.3: Gràfic que ens mostra el mínim temps de vida per a sistemes fotovoltaics orgànics en funció del valor de la seva eficiència..

degut a la quantitat de toluè o *toluene*¹ que s'evapora durant la laminació per rodet o *roll-to-roll*. Deixant de banda l'augment en aquesta categoria d'impacte, els resultats indiquen que el mínim temps de vida per a dispositius polimèrics flexibles és es redueix a 2-5 anys. El motiu principal de la reducció del impacte en dispositius polimèrics flexibles, es deu fonamentalment a dos aspectes. Per una banda, aquests dispositius no utilitzen el vidre com a substrat i per tant es pot utilitzar una tècnica de laminació continua anomenada *roll-to-roll* que permet una producció continua de capes minimitzant l'energia consumida i augmentant la eficiència del procés de fabricació. Per altra banda, com que les aplicacions a les que van destinades els dispositius fotovoltaics flexibles no utilitzen cap tipus de suport exterior d'alumini, l'impacte associat a la producció i instal·lació del marc o suport exterior s'elimina per complert, reduint de forma considerable l'impacte ambiental generat per aquests tipus de dispositius. Fins ara hem calculat les dades d'impacte ambiental assumint les baixes eficiències energètiques que presenten els sistemes polimèrics. Tenint en compte que aquesta tecnologia es preveu que evolucioni de forma considerable en els propers anys, els valors de

¹anomenat també metilbenzè o *methylbenzene*

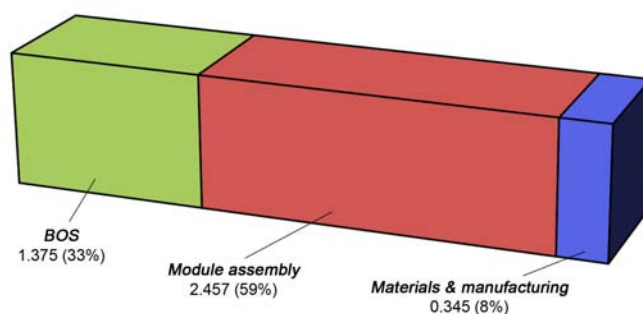


Figura 6.4: Relació de costos en *euro/W_p* per un sistema fotovoltaic orgànic.

les eficiències seran més elevats. Conseqüentment, s'utilitzaria menys quantitat de material per a produir la mateixa quantitat d'energia, aconseguint una reducció en l'impacte ambiental generat per aquests tipus de sistemes. La figura 6.3 ens mostra una aproximació a l'evolució dels valors mínims del temps de vida de sistemes fotovoltaics polimèrics en funció del valor de l'eficiència del dispositiu.

6.2 Estimació de costos

L'avaluació dels costos de sistemes fotovoltaics orgànics pateix les mateixes limitacions que l'avaluació del impacte ambiental previ. El fet d'estar tractant amb sistemes que no es produeixen a gran escala, limita en gran mesura la possibilitat de desenvolupar estudis precisos. Els resultats que es mostren en la present secció s'han basat en dos estudis recents [29, 4] que presenten aproximacions i estimacions de costos calculades a partir de dades actuals. El seu únic objectiu és analitzar el potencial d'aquests materials de cara el futur i estudiar la seva viabilitat comercial. En primer lloc, es mostren els resultats extrets de la continuació de l'estudi presentat en la secció 6.1 [29] i que també presenta una avaluació econòmica. Els resultats mostren que el cost per a produir 1 W_p d'energia solar elèctrica amb sistemes polimèrics és un 22% ($4.178 \text{ euro}/W_p$) més elevat que els costos calculats a partir de dispositius basats en silici policristal·lí ($3.435 \text{ euro}/W_p$). Com observem en la figura 6.4, els principals aspectes que contribueixen al cost total són els costos relacionats amb l'etapa de muntatge i de posada a punt del sistema. Aquests aspectes depenen molt de l'àrea de panell solar utilitzada i per tant es poden minimitzar fàcilment amb un increment de

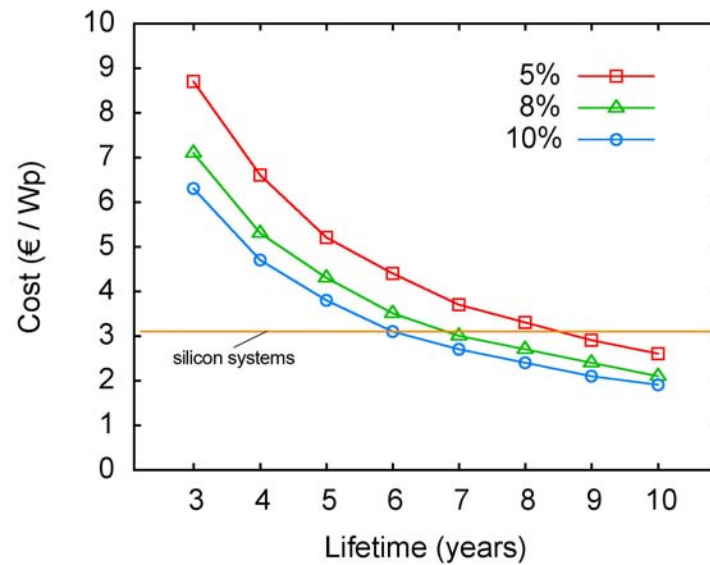


Figura 6.5: Relació entre temps de vida i costos en funció de l'eficiència del sistema fotovoltaic polimèric.

l'eficiència. Tant un increment en l'eficiència del sistema, com un increment en el temps de vida, reduirien de forma considerable els costos de producció i posicionarien als sistemes fotovoltaics orgànics en una postura econòmicament molt més prometedora. Alguns estudis [4], presenten dades en la variabilitat del cost de sistemes fotovoltaics orgànics assumint un cert increment tant en la eficiència, com en el temps de vida dels dispositius. Els resultats es presenten en la figura 6.5. El model fotovoltaic per a l'estimació dels costos és: 'sistema fotovoltaic amb una capacitat anual de 1 MW (equivalent a una capacitat màxima de 1 kW) i amb un temps de vida de 25 anys. Conseqüentment, s'assumeix que les cel·les orgàniques hauran de ser substituïdes en funció del temps de vida del mòdul (un mòdul amb 5 anys de vida haurà de ser substituït 4 cops per a completar els 25 anys previstos).

Perspectives de futur

Les dades econòmiques presentades estan basades en costos estimats de la tecnologia actual, no obstant, s'espera que els costos decreixin a mesura que la tecnologia evoluciona. Un recent estudi de la Unió Europea [30] mostra el pronòstic per als

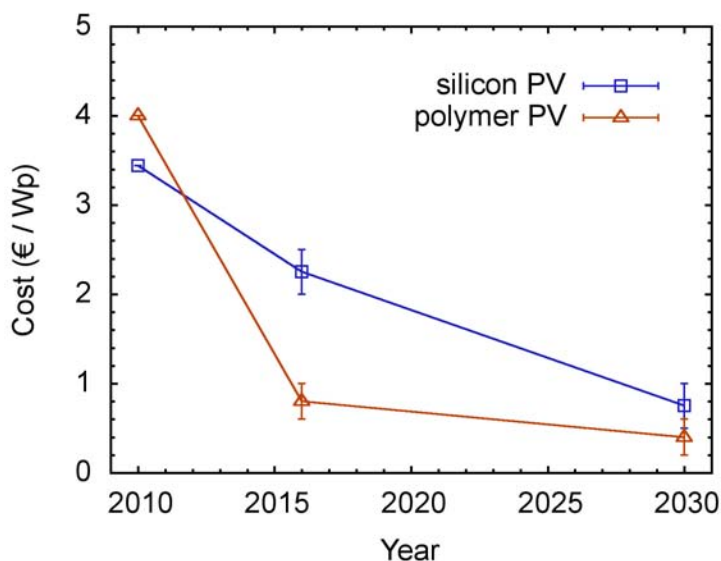


Figura 6.6: Pronòstic de l'evolució dels costos de sistemes basats en silici policristal·lí i sistemes polimèrics.

futurs costos tan de sistemes basats en silici policristal·lí, com per a sistemes polimèrics. En referència al sistemes polimèrics es preveu que al voltant del 2015 es podrien aconseguir temps de vida de fins al voltant dels 15 anys. Més encara, la previsió manté que les eficiències energètiques d'aquest tipus de material podrien arribar a valors al voltant del 11% [31].

Tot i tractar-se d'una tecnologia emergent en estat experimental, i que per tant, no disposa de sèries de producció a gran escala, les dades que en resulten de l'avaluació de l'impacte ambiental i dels costos econòmics són molt prometedores. Petits avenços tant en el temps de vida, com en les eficiències energètiques ocasionarien uns valors d'impacte ambiental i de costos econòmics molt prometedors, posicionant als sistemes fotovoltaics basats en materials semiconductors orgànics en una prometedora posició en front als materials inorgànics actualment utilitzats. Més encara, si aquesta tecnologia esdevé una realitat comercial en el camp de la captura solar tal com mostren alguns estudis, la producció a gran escala que en resultarà, reduirà encara de forma més significativa els costos de producció, transformant aquesta tecnologia en una alternativa completament viable de cara a un futur proper.

Capítol 7

Conclusions

Les propietats optoelectròniques de combinats orgànics P3HT:PCBM depèn en gran mesura de la seva morfologia i microestructura. Paràmetres com la proporció entre els components, el dissolvent utilitzat en la dissolució, així com l'aplicació de determinats tractament tèrmics afecten de forma crítica a la seva morfologia. El present treball s'ha basat en estudiar de quina forma aquest paràmetres poden afectar a la morfologia del material, i com al mateix temps, de quina forma en depèn la resposta del material.

En una primera part del treball s'han estudiat de forma general les característiques morfològiques fonamentals del combinat orgànic P3HT:PCBM, així com les dels seus components purs. Les capes 100% P3HT mostren una estructura semicristal·lina força regular basada en dominis esfèrics d'uns 20 nm de diàmetre. Per altra banda, les capes 100% PCBM mostren una morfologia força similar però diferent en els seus tamanys. Al tractar-se en aquest cas d'una molècula lleugera, les molècules tenen una menor tendència a cristal·litzar, el que resulta en dominis amb un tamany inferior, uns 8 nm aproximadament, i en estructures més amorfes. Contràriament a les mostres pures, la capa 50% P3HT-50% PCBM presenta característiques morfològiques diferents. Els dominis formen estructures allargades amb diferents longituds i orientacions, però amb una amplada constant que es situa al 20 nm aproximadament. Quan combinem els dos components, el PCBM es posiciona dins les cadenes moleculars del P3HT, interferint amb el seu procés de cristal·lització i donant lloc a dominis allargats. A mesura que introduïm PCBM dins la barreja, la regularitat del P3HT es veu més afectada, les

capacitats d'auto ordenament es redueixen, i per tant també la cristal·linitat del material.

Pel que fa a l'efecte que diferents solvents poden tenir en la microestructura resultant, em observat que la utilització de CF tendeix a augmentar la rugositat de la capa, així com la intensitat de fotoluminescència mesurada, el que es traduirà en un grau de fase més elevat. Els resultats indiquen que la utilització de diferents dissolvents pot esdevenir una eina molt útil per a controlar el grau de separació de fase, i per tant poder obtenir estructures que combinin bons valors de conversió fotons-portadors de càrrega i bons valors de mobilitat de càrregues.

Els estudis AFM en temps real amb escalfament mostren que el material pateix una transició de fase al voltant dels 140 °C, la qual correspon a la cristal·lització. Això es tradueix en un reordenament de les molècules que provocarà un millor solapament dels orbitals π , i per tant, unes millors condicions estructurals per a un transport de forats més efectiu. Per altra banda, estudis *in-situ* amb espectroscòpia Raman mostren el mateix comportament del material. Tant la intensitat de les tres bandes Raman característiques del P3HT, com el posicionament de la banda corresponent als enllaços C=C, pateixen canvis al voltant dels 120 °C. Per la tipologia d'aquestes variacions, identifiquem els canvis amb el fenomen de la cristal·lització del P3HT. No obstant, existeix cert desplaçament en la temperatura a la que s'observa el fenomen respecte els resultats obtinguts amb AFM. Aquesta diferència es deu molt probablement a l'escalfament local del material per efecte del feix làser utilitzat durant les mesures en Raman, així com per diferències en la densitat entre les mostres mesurades en AFM i les mesurades en Raman (1:1 i 1:3 respectivament). Per altra banda, i en acord amb els resultats AFM, les dades Raman també mostren certs canvis abans de la cristal·lització. Les intensitats dels 3 pics tendeixen a baixar entre els 30 i els 110 °C, mentre que el desplaçament del posicionament observat en la banda 3 comença ja al voltant dels 50 °C. Sabent que els materials polimèrics pateixen una transició vítre, podem considerar aquest comportament com a tal, es a dir, una quasi transició de fase on els enllaços es mouen més lliurement i les cadenes polimèriques guanyen mobilitat. Els experiments ens han permès tenir una visió més clara dels canvis que pateix el material durant el seu escalfament, el qual és un dels importants processos amb el que el material millora considerablement l'eficiència.

En els estudis amb conductimetria AFM, s'han estudiat sistemes binaris orgànics P3HT:HDPE que actuen com a part donadora d'un hipotètic sistema ternari del tipus P3HT:HDPE:acceptor. Mentre que la mobilitat en el P3HT pur sense ser encapsulat disminueix al cap de 2 hores quan l'exposem a l'aire, els sistemes P3HT:HDPE sense encapsular són capaços de mantenir-la fins a 4 mesos, augmentant l'estabilitat i el temps de vida de dispositius basats en aquests materials. Els resultats mostren que el sistema presenta dos fases clarament diferenciades. Una més conductora rica en P3HT i l'altra menys conductora rica en HDPE. Els resultats de conductivitat mostren que tot i afegint un 80% en pes de HDPE la capacitat de transport respecte el P3HT pur solament disminueix en 2 ordres de magnitud, no obstant, la diferència entre les conductivitats característiques de semiconductors orgànics i aïllants es situa entre 8 i 10 ordres de magnitud. Tot i la presència de polímer aïllant el transport de portadors de càrrega es manté gràcies a l'existència de domini o fases molt més riques en P3HT. Els resultats obtinguts obren les portes a la utilització de sistemes ternaris per aconseguir millores en les propietats que presenta el material. Així doncs, cal desenvolupar nous estudis són necessaris per a l'obtenció de nous resultats. Tant estudis amb conductimetria AFM en sistemes ternaris, com estudiar la possibilitat d'utilitzar altres materials aïllants, serien molt interessants per a aconseguir nous progressos en aquest sentit.

Amb la intenció de valorar el potencial de materials semiconductors orgànics de cara al futur s'ha presentat una avaluació de l'impacte ambiental i dels costos econòmics de materials orgànics per aplicacions fotovoltaiques. Tot i tractar-se d'una tecnologia emergent en estat experimental, i que per tant, no disposar de sèries de producció a gran escala, les dades ambientals i econòmiques que en resulten dels estudis són molt prometedores. Petits avenços tant en el temps de vida, com en les eficiències energètiques que presenten aquests materials poden resultar en valors d'impacte ambiental i costos de producció molt prometedors, posicionant als materials orgànics com una alternativa viable en front als materials inorgànics. Més encara, si els materials semiconductors orgànics esdevenen una realitat comercial en el camp de la captura solar tal i com indiquen alguns estudis, la producció a gran escala que en resultaria, aconseguiria reduir encara de forma més significativa els costos de producció d'aquests materials, transformant-los en una tecnologia realment viable de cara a un futur proper.

Bibliografia

- [1] <http://www.mrteverett.com/chemistry/bonding>.
- [2] Mark Dante, Andres Garcia, and Thuc-Quyen Nguyen. Three-dimensional nanoscale organization of highly efficient low band-gap conjugated polymer bulk heterojunction solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(4):1596–1600, January 2009.
- [3] Josep Oriol Osso Torne. *Growth, structure and optical properties of highly ordered organic thin films of phthalocyanine and diindenoperylene*. PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, 2004.
- [4] Gilles Dennler, Markus C. Scharber, and Christoph J. Brabec. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, 21(13):1323–1338, 2009.
- [5] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov. Device physics of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, 19(12):1551–1566, 2007.
- [6] A. M. Ballantyne, L. Chen, J. Nelson, D. D. C. Bradley, Y. Astuti, A. Maurano, C. G. Shuttle, J. R. Durrant, M. Heeney, W. Duffy, and I. McCulloch. Studies of highly regioregular poly(3-hexylselenophene) for photovoltaic applications. *Advanced Materials*, 19(24):4544–4547, 2007.
- [7] S. Hugger, R. Thomann, T. Heinzl, and T. Thurn-Albercht. Semicrystalline morphology in thin films of poly(3-hexylthiophene). *Colloid & Polymer Science*, 282:932–938, 2004.
- [8] Christian Muller, Toby A. M. Ferenczi, Mariano Campoy-Quiles, Jarvist M. Frost, Donal D. C. Bradley, Paul Smith, Natalie Stingelin-Stutzmann, and

- Jenny Nelson. Binary organic photovoltaic blends: A simple rationale for optimum compositions. *Advanced Materials*, 20(18):3510–3515, 2008.
- [9] Mariano Campoy-Quiles, Toby Ferenczi, Tiziano Agostinelli, Pablo G. Etchegoin, Youngkyoo Kim, Thomas D. Anthopoulos, Paul N. Stavrinou, Donal D. C. Bradley, and Jenny Nelson. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nat Mater*, 7(2):158–164, February 2008.
- [10] Sung-Ho Jin, B. Vijaya Kumar Naidu, Han-Soo Jeon, Sung-Min Park, Jin-Soo Park, Sung Chul Kim, Jae Wook Lee, and Yeong-Soon Gal. Optimization of process parameters for high-efficiency polymer photovoltaic devices based on p3ht:pcbm system. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(13):1187 – 1193, 2007.
- [11] Maher Al-Ibrahim, H. Klaus Roth, Uladzimir Zhokhavets, Gerhard Gobsch, and Steffi Sensfuss. Flexible large area polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/fullerene. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 85(1):13 – 20, 2005.
- [12] A. Swinnen, I. Haeldermans, P. Vanlaeke, J. D’Haen, J. Poortmans, M. D’Oelieslaeger, and J.V. Manca. Dual crystallization behaviour of polythiophene/fullerene blends. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 36(3):251–256, dec 2006.
- [13] Steve Miller, Giovanni Fanchini, Yun-Yue Lin, Cheng Li, Chun-Wei Chen, Wei-Fang Su, and Manish Chhowalla. Investigation of nanoscale morphological changes in organic photovoltaics during solvent vapor annealing. *Journal of materials chemistry*, 18(3):306–312, 2008.
- [14] Cristina Martin Olmos. *Micro/Nano fabrication of polymer-based devices*. PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, 2008.
- [15] Mark Dante, Jeffrey Peet, and Thuc-Quyen Nguyen. Nanoscale charge transport and internal structure of bulk heterojunction conjugated polymer/fullerene solar cells by scanning probe microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(18):7241–7249, May 2008.
- [16] Dong-Hun Han, Jae-Woo Kim, and Su-Moon Park. Electrodeposited poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) studied by current sensing atomic force

- microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(30):14874–14880, August 2006.
- [17] Youngkyoo Kim, Steffan Cook, Sachetan M. Tuladhar, Stelios A. Choulis, Jenny Nelson, James R. Durrant, Donal D. C. Bradley, Mark Giles, Iain McCulloch, Chang-Sik Ha, and Moonhor Ree. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. *Nat Mater*, 5(3):197–203, March 2006.
- [18] A.M.C. Ng, K.Y. Cheung, M.K. Fung, A.B. Djurisic, and W.K. Chan. Spectroscopic ellipsometry characterization of polymer-fullerene blend films. *Thin Solid Films*, 517(3):1047 – 1052, 2008. 35th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF).
- [19] Chu-Chen Chueh, Tomoya Higashihara, Jung-Hsun Tsai, Mitsuru Ueda, and Wen-Chang Chen. All-conjugated diblock copolymer of poly(3-hexylthiophene)-block-poly(3-phenoxyethylthiophene) for field-effect transistor and photovoltaic applications. *Organic Electronics*, 10(8):1541 – 1548, 2009.
- [20] Yu Huang-Zhong and Peng Jun-Biao. Annealed treatment effect in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene solar cells. *Chinese Physics Letters*, 25(3):1411, 2008.
- [21] G. Janssen, A. Aguirre, E. Goovaerts, P. Vanlaeke, J. Poortmans, and J. Manca. Optimization of morphology of p3ht/pcbm films for organic solar cells: effects of thermal treatments and spin coating solvents. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 37(3):287–290, mar 2007.
- [22] Marisol Reyes-Reyes, Kyungkun Kim, and David L. Carroll. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1- phenyl-(6,6)c[₆₁] blends. *Applied Physics Letters*, 87(8):083506, 2005.
- [23] V.D. Mihaileti, H.X. Xie, B. deBoer, L.J.A. Koster, and P.W.M. Blom. Charge transport and photocurrent generation in poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials*, 16(5):699–708, 2006.

- [24] Yu-Ching Huang, Yu-Chia Liao, Shao-Sian Li, Ming-Chung Wu, Chun-Wei Chen, and Wei-Fang Su. Study of the effect of annealing process on the performance of p3ht/pcbm photovoltaic devices using scanning-probe microscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6-7):888 – 892, 2009. 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference.
- [25] David E. Motaung, Gerald F. Malgas, Christopher J. Arendse, Sipho E. Mavundla, and D. Knoesen. Structural and photo-physical properties of spin-coated poly(3-hexylthiophene) thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 116(1):279 – 283, 2009.
- [26] E. Klimov, W. Li, X. Yang, G. G. Hoffmann, and J. Loos. Scanning near-field and confocal raman microscopic investigation of p3ht-PCBM systems for solar cell applications. *Macromolecules*, 39(13):4493–4496, June 2006.
- [27] Christopher J. Ellison and John M. Torkelson. The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers. *Nat Mater*, 2(10):695–700, October 2003.
- [28] Avinesh Kumar, Mohammed A. Baklar, Ken Scott, Theo Kreouzis, and Natalie Stingelin-Stutzmann. Efficient, stable bulk charge transport in crystalline/crystalline semiconductor-insulator blends. *Advanced Materials*, 21(44):4447–4451, 2009.
- [29] A. L. Roes, E. A. Alsema, K. Blok, and M. K. Patel. Ex-ante environmental and economic evaluation of polymer photovoltaics. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 17(6):372–393, 2009.
- [30] Technology Science and Applications Group of the EU PV Technology Platform. A strategic research agenda for photovoltaic solar energy technology. Technical report, European Communities, 2007.
- [31] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom. Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 88(9):093511, 2006.

Acronims

- AFM:** *Atomic Force Microscopy* o microscòpia de forces atòmiques
- BOM:** *Balance of Module* o balanç del mòdul
- BOS:** *Balance of System* o balanç del sistema
- CB:** *Chlorobenzene* o clorobenzé
- CF:** *Choloroform* o cloroform
- CSAFM:** *Current Sensing AFM* o conductometria AFM
- EVA:** *Ethylene Vinyl Acetate*
- HDPE:** *High Density Polyethylene* o polietilè d'alta densitat
- HOMO:** *Highest Occuped Molecular Orbital*
- ITO:** *Indium Tin Oxide* o òxid d'indi estany
- LiF:** *Lithium Fluoride*
- LUMO:** *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
- OFET:** *Organic Field Effect Transistor* o transistor orgànic d'efecte camp
- OLED:** *Organic Light Emitting Diode* o díode orgànic emissor de llum
- P3HT:** *poly(3-hexylthiophene)*
- PCBM:** *[6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester*
- PCE:** *Power Conversion Efficiency* o eficiència de conversió energètica
- PEDOT:** *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*
- PET:** *Polyethylene Terephthalate*
- PL:** *Photoluminescence* o fotoluminescència
- PSS:** *Poly(styrenesulfonate)*
- PVF:** *Polyvinyl fluoride*
- TFT:** *Thin Film Transistor* o transistor de pel·lícula fina
- UVO:** *Ultra Violet Ozone* o ozó ultra violat

La present memòria ha estat redactada per l'autor:

Signat: Abel Roigé Godia
Bellaterra, 9 de febrer de 2010

Resum

En un món on el ritme de la societat actual ens a portat a considerar les energies renovables com a prioritat vital i necessària i en el que es preveu que la demanda energètica augmenti un 50% fins al 2030, l'interès en la recerca de materials semiconductors orgànics per aplicacions de captura solar, ha assolit un potencial enorme de cara al futur. Molts són el avantatges que presenten aquest tipus de materials en front als seus homòlegs inorgànics. La facilitat de fabricació, la utilització de materials més econòmics i amb menys impacte ambiental, així com la possibilitat de produir dispositius flexibles, són algunes de les atractives característiques que presenten aquests materials. No obstant, certs inconvenients com les baixes eficiències energètiques dels dispositius, i la inestabilitat ambiental que es tradueix en un temps de vida molt reduït, fan que encara s'hagi d'invertir esforç per aconseguir que aquests materials puguin ser utilitzats en el camp de la captura d'energia solar.

El material més prometedor fins a data d'avui és el P3HT:PCBM. Es tracta d'un sistema polímer:molècula lleugera, on el P3HT actua com a component donador del sistema i el PCBM actua com a component acceptor. Les propietats optoelectròniques i eficiències energètiques de combinats orgànics P3HT:PCBM depèn en gran mesura de la seva morfologia i microestructura. Paràmetres com la proporció entre els components, el dissolvent utilitzat en la dissolució, així com l'aplicació de determinats tractament tèrmics afecten de forma crítica a la seva morfologia. Durant el present treball s'han utilitzat diverses tècniques de caracterització per a estudiar determinades propietats que presenten aquest tipus de materials. Entre les tècniques experimentals utilitzades hi trobem la microscòpia AFM, l'espectroscòpia Raman i la conductimetria AFM o *current sensing AFM* (CS-AFM). Els experiments en temps real durant l'escalfament de capes primes P3HT:PCBM, mostren que el P3HT pateix una cristal·lització al voltant dels

140 °C, permetent el reordenament de les molècules i un millor solapament del sorbitals π - π^* , que resulta en un increment del transport de forats a través de la fase donadora del material. Paralel·lament, entre els 80-120°C, el material també presenta determinats canvis tant en el comportament dels enllaços, com en la cristal·linitat del material, provocant una quasi transició de fase que atribuïm a la transició vitrea del material. Per altra banda, experiments amb conductimetria AFM realitzats en sistemes P3HT:HDPE mostren un significatiu augment en la seva estabilitat ambiental, que es tradueix en un augment del temps de vida, sense una pèrdua considerable en els seus valors de conducció. Tot i la combinació del P3HT amb proporcions de polímers aïllants de fins al 80%, el sistema es capaç de no perdre la capacitat de transport gràcies a la formació de fases i dominis rics en P3HT.

El present treball posa de manifest que ens trobem davant d'una tecnologia emergent i que nous estudis i esforços en la recerca d'aquest tipus materials és fonamental per aconseguir nous resultats i posicionar als materials semiconductors orgànics com una alternativa viable en el camp dels dispositius fotovoltaics. Assumint dades procedents de la tecnologia actual utilitzada en aquest tipus de materials, estudis i avaluacions ambientals i econòmiques mostren que petits increment tant en les eficiències com en el temps de vida de dispositius basats en materials orgànics, posicionarien a aquest materials com a alternativa totalment viable en el mercat fotovoltaic d'un futur proper.